



Home



List

☐ Include

7

3

MicroPatent® PatSearch FullText: Record 1 of 1

Search scope: US Granted US Applications EP-A EP-B WO JP ; Full patent spec.

Years: 1990-2002

Text: Patent/Publication No.: JP11147950

[no drawing available]

[Order This Patent](#)

[Family Lookup](#)

[Find Similar](#)

[Legal Status](#)

[Go to first matching text](#)

JP11147950 A

POLYQUINOLINE

HITACHI CHEM CO LTD

Inventor(s): MARROCCO III MATTHEW L ; RIEN-CHUN FUSU

Application No. 09313910 JP09313910 JP, Filed 19971114, A1 Published 19990602

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyquinoline which can be cured without using any catalyst, which polyquinoline comprises repeating quinoline units and has acetylene functional terminals.

SOLUTION: This polyquinoline has a structure of, for example, $E''-(PQ)_x-E''$. In the formula, $(PQ)_x$ is a polymer chain containing repeating quinoline units; (x) is 1-100,000; E'' is $-C\equiv CR$, $-Ar-C\equiv R$, or $-CH_2C\equiv CR$ (wherein R is H, an alkyl, an aryl, or a heteroaryl; and Ar is an arylene or a heteroarylene). This polyquinoline can be used as a film when case or as a coating film when applied to a substrate. By heating it to a desired degree after casting or application, a thermoset polymer excellent in heat resistance and solvent resistance can be obtained. The polyquinoline has a wide tolerance of processing and a difference of 50°C or above between the glass transition temperature or the melting temperature and the curing temperature.

Int'l Class: C08G06548; C08F29900 C08G06540 C09D17100 H01L021312 C07D21514

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.



Home



List

For further information, please contact:

[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147950

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 65/48
C 0 8 F 299/00
C 0 8 G 65/40
C 0 9 D 171/00
H 0 1 L 21/312

C 0 8 G 65/48
C 0 8 F 299/00
C 0 8 G 65/40
C 0 9 D 171/00
H 0 1 L 21/312

B

A

審査請求 未請求 請求項の数39 OL (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-313910

(22) 出願日

平成9年(1997)11月14日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 マッシュー・エル・マロッコ・ザ・サード

アメリカ合衆国、カリフォルニア州

92703、サンタ アナ、ノース フレンチ

ストリート 2418

(72) 発明者 リエン・チュン・フス

アメリカ合衆国、ロード・アイランド州

02915、プロビデンス、ファークレス

ト ドライブ 2

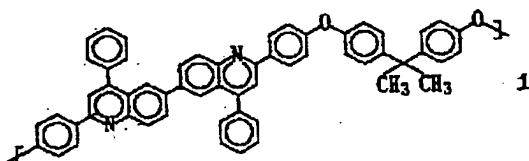
(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 ポリキノリン

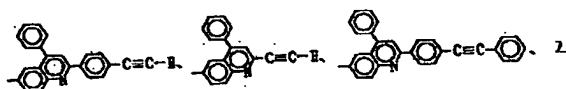
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 加熱により架橋して耐熱性及び耐溶剤性にすぐれた硬化物となる熱硬化性ポリキノリン、その製造方法及び硬化方法を提供する。

【解決手段】 キノリン繰り返し単位及びアセチレン官能性を有する末端基からなるポリキノリン、その製造方法及び硬化方法。上記繰り返し単位及び上記末端基の例は次の式1、2がある。



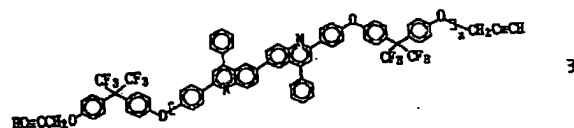
-OCH₂C≡CH、-OCH₂C≡CCH₃、-C≡CH、
-C≡CC₆H₅、-C≡C-C₆H₄OC₆H₅、
-C₆H₄-C≡CH、-C≡CCH₃



-C₆H₄-OCH₂C≡CH、-C₆H₄-OCH₂

C≡CCH₃又は-C₆H₄-OCH₂C≡CC₆H₅

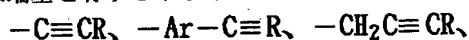
ポリキノリンの具体例としては式3



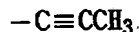
(式中、xはキノリン繰り返し単位を示す1~100、
000の数である。)がある。

【特許請求の範囲】

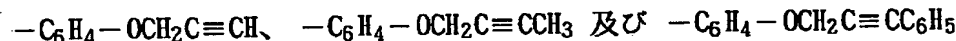
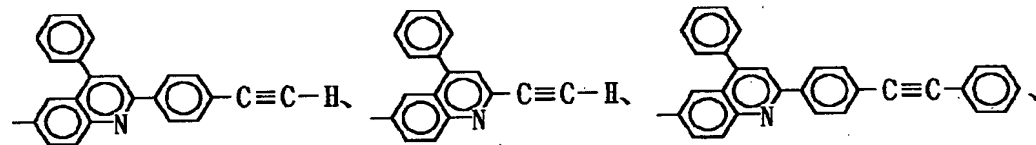
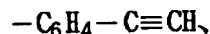
【請求項1】 キノリン繰り返し単位及びアセチレン官能性を有する末端基を有するポリキノリン。



(式中、Rは水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、Arはアリーレン基又はヘテロアリーレン基であり、ただしArは無置換であるか又はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、クロロ、フルオロ、フルオロアルキル基、フルオロアリール基又はニトロ基で置換されており、Rは無置



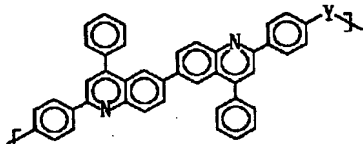
からなる群から選ばれた末端基を有する請求項1記載のポリキノリン。



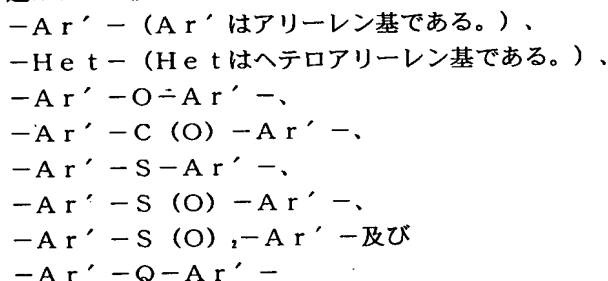
からなる群から選ばれた末端基を有する請求項1記載のポリキノリン。

【請求項5】 Arが1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、2-メチル-1, 4-フェニレン、1, 4-ナフチレン、4, 4'-ビフェニリレン、2, 4-ピリジンジイル、2, 4-キノリンジイル、2, 6-キノリンジイル、4-フェニル-2, 6-キノリンジイル及び3, 6-キノリンジイルからなる群から選ばれたものである請求項2記載のポリキノリン。

【請求項6】 キノリン繰り返し単位が下記構造【化4】

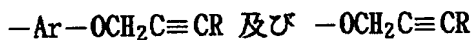


{式中、Yは-O-及び-O-W-O-からなる群から選ばれる2価の基であり、Wは



からなる群から選ばれる2価の基であり、Qは4級炭素を含有する下記の2価の基であり、

*【請求項2】 末端基が【化1】



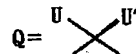
※換であるか又はアルコキシ基、アリールオキシ基、クロロ、フルオロ、フルオロアルキル基、フルオロアリール基又はニトロ基で置換されている。) からなる群から選ばれたものである請求項1記載のポリキノリン。

【請求項3】

【化2】

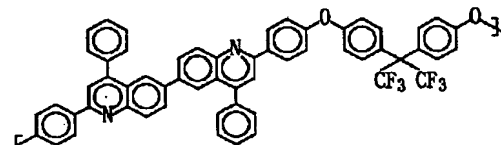
★【請求項4】 【化3】

☆【化5】



(式中、U及びU'は各々独立に-CH₃、-CF₃又はAr'であるか、又は互いに結合してアルキレン基、アリーレン基、アルキレン/アリーレン混合基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アリーレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基、アリーレンカルボニルオキシ基、-NR'COR'-、-CONR'R'-、アルキレンカルボニル基又はアリーレンカルボニル基を形成しており、これらの基の水素原子は無置換であるか又は部分的に若しくは全てフッ素で置換されており、R'はアルキル基又はアリール基であり、R'はアルキレン基又はアリーレン基であり、Ar'は水素原子又はアリール基である。) を有する請求項1記載のポリキノリン。

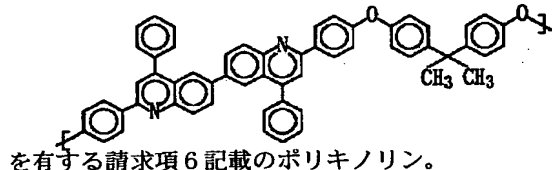
40 【請求項7】 キノリン繰り返し単位が下記構造【化6】



を有する請求項6記載のポリキノリン。

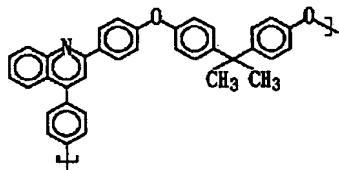
【請求項8】 キノリン繰り返し単位が下記構造【化7】

3



を有する請求項6記載のポリキノリン。

【請求項9】 キノリン繰り返し単位が下記構造【化8】



$-\text{C}\equiv\text{CR}$ 、 $-\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{R}$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ 、 $-\text{Ar}-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ 及び $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CR}$

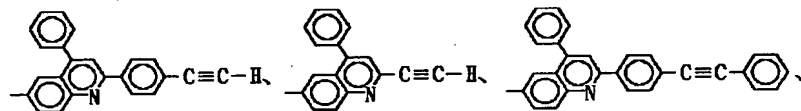
(式中、Rは水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、Arはアリーレン基又はヘテロアリーレン基であり、ただしArは無置換であるか又はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、クロロ、フルオロ、フルオロアルキル基、フルオロアリール基又はニトロ基で置換されており、Rは無置*

$-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$ 及び

$-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$

からなる群から選ばれた末端基を有する請求項10記載のポリキノリン。

$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、

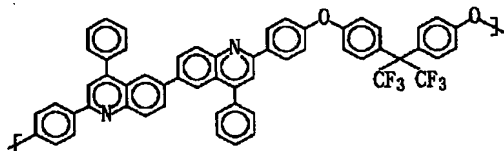


$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 及び $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$

からなる群から選ばれた末端基を有する請求項10記載のポリキノリン。

【請求項13】 Arが1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、2-メチル-1, 4-フェニレン、1, 4-ナフチレン、4, 4'-ビフェニリレン、2, 4-ピリジンジイル、2, 4-キノリンジイル、2, 6-キノリンジイル、4-フェニル-2, 6-キノリンジイル及び3, 6-キノリンジイルからなる群から選ばれたものである請求項10記載のポリキノリン。

【請求項14】 キノリン繰り返し単位が下記構造【化12】



(式中、xはキノリン繰り返し単位の数を示す1~10

4

*を有する請求項1記載のポリキノリン。

【請求項10】 下記構造

$\text{E}''-(\text{PQ})_x-\text{E}''$

(式中、(PQ)_xはポリキノリンのキノリン繰り返し単位を含むポリマー鎖であり、xはキノリン繰り返し単位の数を示す1~100, 000の数であり、E''は

【化9】

※換であるか又はアルコキシ基、アリールオキシ基、クロロ、フルオロ、フルオロアルキル基、フルオロアリール基又はニトロ基で置換されている。)からなる群から選ばれた末端基である。)を有するポリキノリン。

【請求項11】

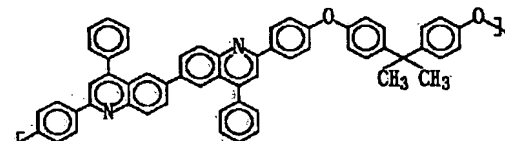
【化10】

★【請求項12】

【化11】

☆を有する請求項10記載のポリキノリン。

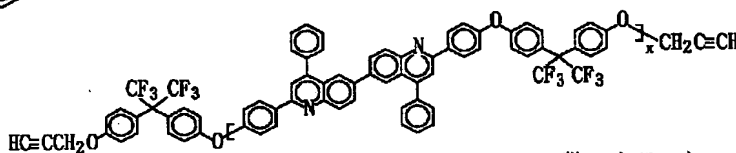
【請求項15】 キノリン繰り返し単位が下記構造【化13】



を有する請求項10記載のポリキノリン。

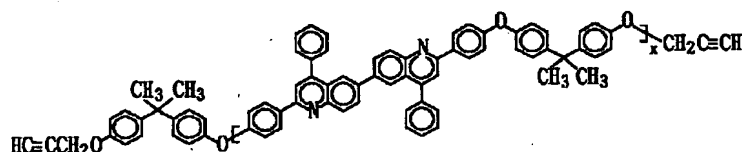
【請求項16】 下記構造を有する請求項10記載のポリキノリン。

【化14】



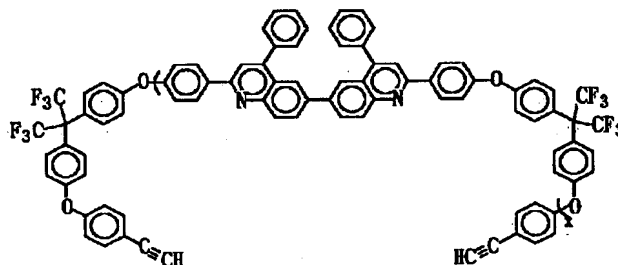
0, 000の数である。)

【請求項17】 下記構造を有する請求項10記載のポリキノリン。
* 【化15】



(式中、xはキノリン繰り返し単位の数を示す1~100,000の数である。)
* リキノリン。
【化16】

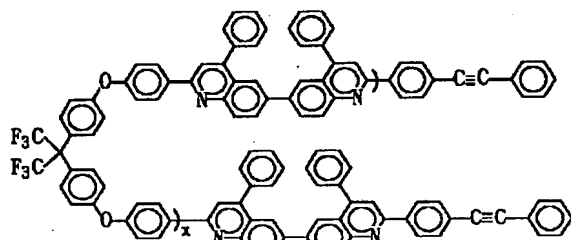
【請求項18】 下記構造を有する請求項10記載のポリキノリン。



(式中、xはキノリン繰り返し単位の数を示す1~100,000の数である。)

【請求項19】 下記構造を有する請求項10記載のポリキノリン。

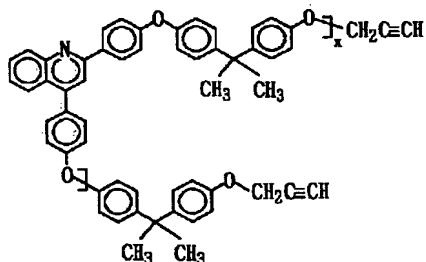
【化17】



(式中、xはキノリン繰り返し単位の数を示す1~100,000の数である。)

【請求項20】 下記構造を有する請求項10記載のポリキノリン。

【化18】



(式中、xはキノリン繰り返し単位の数を示す1~100,000の数である。)

【請求項21】 請求項10記載のポリキノリンをその T_{melt} より高い温度で加熱して得られる架橋ポリキノリン組成物。

【請求項22】 請求項10記載のポリキノリンをその T_{melt} より高い温度で加熱することからなる熱硬化ポリキノリンの製造方法。

【請求項23】 ポリキノリンを末端基の半数以上が反応するまで加熱する請求項22記載の方法。

【請求項24】 0.1~1gの少量ずつのポリキノリン試料を加熱時間を変えて加熱した後、各ポリキノリン試料の発熱面積を示差走査熱量測定法により測定し、未加熱のポリキノリン試料の発熱面積の10%の発熱面積が得られる加熱時間を求め、その加熱時間だけポリキノリンを加熱する請求項22記載の方法。

【請求項25】 0.1~1gの少量ずつのポリキノリン試料を加熱時間を変えて加熱した後、各ポリキノリン試料の発熱面積を示差走査熱量測定法により測定し、未加熱のポリキノリン試料の発熱面積の25%の発熱面積が得られる加熱時間を求め、その加熱時間だけポリキノリンを加熱する請求項22記載の方法。

【請求項26】 ポリキノリンがN-メチルピロリドンに不溶となるまで加熱する請求項22記載の方法。

【請求項27】 加圧下にポリキノリンを加熱する請求項22記載の方法。

【請求項28】 ポリキノリンをオートクレーブ中で加圧下に加熱する請求項27記載の方法。

【請求項29】 ポリキノリンを型内で加圧下に加熱する請求項27記載の方法。

【請求項30】 請求項1記載のポリキノリンを含有するポリキノリン組成物を基材に塗布し、次いでポリキノリンを塗布した基材をポリキノリンの T_{melt} より高い温度で加熱する耐溶剤性フィルムの製造方法。

【請求項31】 ポリキノリン組成物の基材への塗布をポリキノリン組成物の溶液の基材上へのスピンコーティングにより行う請求項30記載の方法。

【請求項32】 ポリキノリン組成物の溶液の固形分含量が1~60重量%である請求項31記載の方法。

【請求項33】 ポリキノリン組成物の溶液の固形分含量が10~30重量%である請求項31記載の方法。

【請求項34】 基材が、アルミニウム、窒化アルミニウム、銅、ダイヤモンド、水晶、シリカ、ケイ素、ヒ化ガリウム、炭化ケイ素、金、メッキ及びチタニウムからなる群から選ばれるものであり、ポリキノリン組成物を基材に直接塗布するか、又は、予めポリキノリン組成物が1層以上塗布されている基材に更に塗布する請求項30記載の方法。

【請求項35】 ポリキノリン組成物の塗布をポリキノリン組成物の溶液のスプレーコーティングにより行う請求項30記載の方法。

【請求項36】 基材が集積回路を形成したシリコンウエハである請求項30記載の方法。

【請求項37】 (a) ビスー(フルオロキノリン)モノマーと過剰部分モル量のジオールモノマーとを、ジオールモノマーの少なくとも一部が脱プロトン化される条件下で反応させてヒドロキシ末端ポリキノリンを合成する工程、及び、(b) (a) で得られたヒドロキシ末端ポリキノリンとハロゲン化プロパルギルとを、ヒドロキシ末端ポリキノリンの少なくとも一部が脱プロトン化される条件下で反応させる工程からなるポリキノリンの製造方法。

【請求項38】 工程(b)の前に、工程(a)で合成したヒドロキシ末端ポリキノリンを純粋な又はほぼ純粋な固体として分離する請求項37記載の方法。

【請求項39】 ビスー(フルオロキノリン)モノマーが6, 6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]である請求項37記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリキノリン繰り返し単位と反応性末端基を有する新規なポリキノリン組成物であって、反応性末端基が加熱により活性化して架橋反応することにより架橋ポリキノリンを製造することができるポリキノリン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 1976年12月28日発行のJ. Stilleの米国特許第4,000,187号明細書に、熱安定性及び機械的特性に優れるポリキノリンポリマーが記載されている。キノリン核はそれ自体熱的に安定で酸化されにくいいため、高機能ポリマーの設計における繰り返し単位として好適である。このようなポリキノリンポリマーは、米国特許第4,000,187号明細書に記載されているようにフリードレンダー縮合反応により、又は、米国特許第5,648,448号明細書に記載されている求核置換重合反応により製造することができる。また、これら以外の方法によりポリキノリンを製造することもできる(例えば、Long Y. Chiang及びJohn W. Swirczewski, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 131-132)。上記引用

により米国特許第4,000,187号及び第5,648,448号明細書及びChiangらの文献を本明細書の開示内容に含める。

【0003】 米国特許第4,000,187号及び第5,648,448号明細書に記載されたポリキノリンの製造における重合反応は、縮合型の反応である。この縮重合反応に用いられるモノマーは、通常、AA型、BB型又はAB型モノマー(A及びBは互いに反応してポリマー結合を形成しうる相補官能基である。)と呼ばれている。例えば、AA型モノマーとBB型モノマーとを反応させると、互いに反応してA又はB末端を有する成長鎖を形成する。ポリマーAA-BB-AA-BB-Aは両末端がA型末端であり、ポリマーAA-BB-AA-BBは一方がA型末端で他方がB型末端であり、ポリマーBB-AA-BB-AA-BBは両末端がB型末端である。AB型モノマーを用いて得られるポリマーは、AB-AB-AB-AB(一方がA型末端で、他方がB型末端)構造を有する。

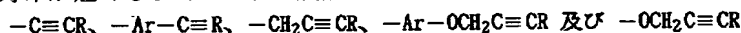
【0004】 米国特許第5,648,448号明細書に記載されたポリキノリンホモポリマーは、AA型モノマーとBB型モノマーの2種のモノマー又はAB型モノマーのみを用いて製造されたものである。ポリキノリンコポリマーは、(1) AB型モノマー1種と他のAB型、AA型又はBB型モノマーの少なくとも1種との混合物、或は、(2) AA型モノマー及びBB型モノマーと、他のAA型、BB型又はAB型モノマーの少なくとも1種との混合物を用いて製造される。

【0005】 米国特許第4,000,187号明細書に記載されたフリードレンダー反応、又は米国特許第5,648,448号明細書に記載された求核置換反応などによって製造されるポリキノリンは、耐熱コーティングなど、過酷な条件に耐え得る構造プラスチックとして、また、樹脂成形材料、複合材料マトリックス樹脂として有用である。また、ポリキノリンの多くは、低誘電率、低吸湿性等の優れた電気的特性を有することから、印刷配線板、マルチチップモジュール、集積回路、コネクタ、コンデンサー、ワイヤコーティングなどの絶縁体としても有用である。

【0006】 また、種々の用途において、架橋性又は熱硬化性のポリキノリンポリマー組成物の開発が望まれている。例えば、複合材料のマトリックス樹脂として用いる場合には、まず、繊維トウ、テープ又は布、例えばガラス繊維や炭素繊維に樹脂をコーティングし、プリプレグを形成することが望ましい。繊維への塗布は、例えば、ポリマー樹脂の溶液又は溶融物への浸漬によって行われる。次いでプリプレグを型又は型枠等にレイアップし、加熱処理してポリマーを流動させて圧密化する。この加熱処理の際にポリマーを架橋させることができれば、耐熱性及び耐溶剤性を更に向上させることができる。例えば、この複合材料を超音速航空機の翼や尾翼の

部品、はんだ熱をうける印刷回路基板の部品などに用いた場合には、高熱に晒されることとなる。

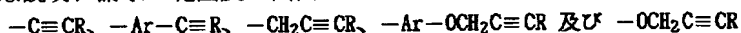
【0007】熱硬化性ポリキノリンの製造も研究されており、例えば、D. K. Sutherland, J. K. Stille及びW. B. Alstonによる「アセチレン結合を有するピフェニレン及びフェニル末端ポリキノリンオリゴマー：製造、加工及び複合材料用途」、Macromolecules, 1986, 19, 257-266; 米国特許第4,507,462号明細書; J. K. Stille等による「アリールシアネート環化三量体化による熱安定性芳香族ポリマーの架橋」、Macromolecules, 1976, 9, 517-523; G. L. Baker等による「ポリキノリンの架橋部位としてのヘキサアリールベンゼン単位」、Macromolecules, 1979, 12, 369-373等に掲載されている。これらのうち、ピフェニレン基やヘキサアリールベンゼン基等の特殊な基をポリキノリン構造に導入する方法では、ポリマーの製造コストが著しく高くなる。従来の方で熱安定性に優れた熱硬化ポリマーを得るためには、極めて高い温度、例えば400℃を超える温度での硬化、又は、架橋反応の引き金となる触媒の使用が必要であり、後者の場合には触媒が熱硬化後の構造中に残存するという難点がある。触媒の多くは酸分解の触媒作用も有するため、熱硬化物中に残存する触媒により、高温での寿命が短くなってしまう。痕跡*



(式中、Rは水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、Arはアリーレン基又はヘテロアリーレン基であり、ただしArは無置換であるか又はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、クロロ、フルオロ、フルオロアルキル基、フルオロアリール基又はニトロ基で置換されており、Rは無置換であるか又はアルコキシ基、アリールオキシ基、クロロ、フルオロ、フルオロアルキル基、フルオロアリール基又はニトロ基で置換されている。) からなる群から選ばれた末端基である。) を有する。

【0012】本発明の熱硬化性ポリキノリンは、種々の用途に用いることができ、例えば、キャストしてフィルムとして、又は基材に塗布して塗膜として使用することができる。キャスト又は塗布後、熱硬化性ポリキノリンを加熱して所望の程度まで硬化させることにより、耐熱性及び耐溶剤性に優れた熱硬化ポリマーを得ることができる。

【0013】以下の詳細な説明、請求の範囲及び図面を※



(式中、Rは水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、Arはアリーレン基又はヘテロアリーレン基であり、ただしArは無置換であるか又はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキ

*量の金属によっても影響を受ける電子分野においても、触媒は有害である。

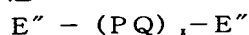
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、触媒を使用せずに硬化させることのできるポリキノリン組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、加工条件の許容範囲の広いポリキノリン組成物、即ち、T_g (又は、場合によってはT_m) と硬化温度の差が50℃以上であるポリキノリン組成物を提供することを目的とする。ポリマーの硬化温度がT_g (又はT_m) よりも低いと、硬化前の流動がおこらず、圧密化が不十分となる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、キノリン繰返し単位及びアセチレン官能性を有する末端基を有するポリキノリン (以下、熱硬化性ポリキノリン、ポリキノリンポリマー、熱硬化性ポリマー又はポリマーと呼ぶことがある。) と、それを架橋して得られる架橋組成物を提供するものである。

【0010】本発明のポリキノリンは、例えば、下記構造



{式中、(PQ)_xはポリキノリンのキノリン繰返し単位を含むポリマー鎖であり、xはキノリン繰返し単位の数を示す1~100,000の数であり、E''は

【0011】

【化19】

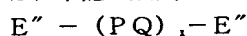


※検討することにより、本発明のその他の特徴、観点及び利点を理解しうるのである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、加熱により架橋する反応性末端基を有するポリキノリンポリマーを提供するのである。反応性末端基はアセチレン官能基を含有し、このアセチレン官能基に結合している置換基の種類によって反応性、即ち架橋温度を調整するための置換基が結合している。

【0015】本発明の熱硬化性ポリキノリンは、例えば、下記一般式



{式中、(PQ)_xはポリキノリンのキノリン繰返し単位を含むポリマー鎖であり、xはキノリン繰返し単位の数を示す1~100,000の数であり、E''は

【0016】

【化20】

シ基、クロロ、フルオロ、フルオロアルキル基、フルオロアリール基又はニトロ基で置換されており、Rは無置換であるか又はアルコキシ基、アリールオキシ基、クロロ、フルオロ、フルオロアルキル基、フルオロアリール

基又はニトロ基で置換されている。) からなる群から選ばれた末端基である。) を有する。

【0017】なお、本発明において、明細書記載の一般式中の基の例のアルキル基としては、通常、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基が、アリール基としては $C_6 \sim C_{22}$ アリール基が、ヘテロアリール基としては $C_4 \sim C_{22}$ ヘテロアリール基が、アルキレン基としては $C_1 \sim C_{22}$ アルキレン基が、アリーレン基としては $C_6 \sim C_{22}$ アリーレン基が、ヘテロアリーレン基としては $C_4 \sim C_{22}$ ヘテロアリーレン基が好ましい。

【0018】上記一般式中のR及びArが示す基の具体例としては、例えば下記のもの挙げられる。

【0019】アルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ベンジル、ヘキシル等が挙げられる。

【0020】アリール基の例としては、フェニル、3-メトキシフェニル、4-クロロフェニル、ナフチル、トリル、ビフェニル等が挙げられる。

* $-C \equiv CH$ (エチニル)、 $-C \equiv C-C_6H_5$ (フェニルエチニル)、

$-C \equiv C-C_6H_4OC_6H_5$ (フェノキシフェニルエチニル)、 $-C \equiv CC_6H_5$

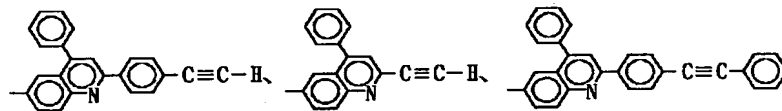
等が挙げられる。

【0027】

【化23】

$-Ar-C \equiv CR$

$-C_6H_4-C \equiv CH$ 、



等が挙げられる。

【0029】

【化25】

$-OCH_2C \equiv CR$ (プロパルギルエーテル)

の例としては、

【0030】

【化26】

$-OCH_2C \equiv CH$ 、 $-OCH_2C \equiv CC_6H_5$

$-C_6H_4-OCH_2C \equiv CH$ 、 $-C_6H_4-OCH_2C \equiv CC_6H_5$ 、 $-C_6H_4-OCH_2C \equiv CC_6H_4OC_6H_5$

等が挙げられる。

【0033】

【化29】

$-CH_2C \equiv CR$ (プロパルギル)

の例としては、

【0034】

【化30】

$-CH_2C \equiv CH$ 、 $-CH_2C \equiv CC_6H_5$

等が挙げられる。

【0035】これら末端基の名称は合成法に基づいてつ☆



* 【0021】ヘテロアリール基の例としては、2-ピリジル、4-ピリジル、2-キノリル、2-ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。

【0022】アリーレン基の例としては、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、2-メチル-1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、4,4'-ビフェニレン等が挙げられる。

【0023】ヘテロアリーレン基の例としては、2,4-ピリジンジイル、2,4-キノリンジイル、2,6-キノリンジイル、4-フェニル-2,6-キノリンジイル、3,6-キノリンジイル等が挙げられる。

【0024】また、

【0025】

【化21】

$-C \equiv CR$

の例としては、

【0026】

【化22】

※の例としては、

【0028】

※ 【化24】

★等が挙げられる。

【0031】

【化27】

$-Ar-OCH_2C \equiv CR$

の例としては、

【0032】

★ 【化28】

☆けられたものであり、もちろん他の名称をつけることも可能である。例えば、好ましい官能基であるプロパルギルの名称は、実際の末端基とは必ずしも一致しない。例えば、モノマーとしてF-AA-F (後述のAA型モノマーの一例) 及び若干過剰量のジオールH-BB-H (後述のBB型モノマーの一例) を用いた場合の重合反応は、次の式で表される。

【0036】

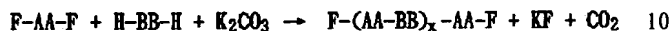
【化31】

13

この場合、技術的には末端基はH-であるが、H-BB-Hはジオール（例えばHO-C₆H₄-OH）であるので、官能性末端基は-OHである。モノマーオフセットを逆にして（F-AA-Fを若干過剰に用いる）実質的に同じポリマーを製造し、フッ素末端基を加水分解すると、末端基は技術的にも官能的にも-OHである。例えば、下記の通りである。

【0037】

【化32】



$F-(AA-BB)_x-AA-F + OH^- \rightarrow HO-(AA-BB)_x-AA-OH + 2F^-$ 同様に、同じ末端基でありながら、プロパルギル基ともプロパルギルエーテル基とも解しうる場合がある。当業者であれば、末端基名の使用状況及び前後関係からその末端基名が何を意味するか理解しうるであろう。

【0038】上記一般式中、(PQ)_xはポリキノリンのキノリン繰り返し単位を含むポリマー鎖であり、キノリン繰り返し単位とは各繰り返し単位中にキノリン核を少なくとも1つ含有する繰り返し単位である。(PQ)_xの構造は、後述の通り、本発明のポリキノリンの製造方法や原料モノマー、末端停止剤の種類等によって異なる。例えば、上記のAA型モノマー及びBB型モノマーをモノマー原料として用いた場合の(PQ)_xの構造の例としては、-BB-(AA-BB)_x-、-(AA-BB)_x-AA等がある。

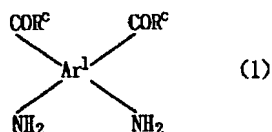
【0039】[ポリキノリン（アセチレン官能性を有する末端基導入前のポリキノリン）の製造] 従来技術の欄で説明したとおり、ポリキノリンは、従来、米国特許第4,000,187号明細書に記載されているフリードレンダー縮合反応、又は米国特許第5,648,448号明細書に記載されている求核置換重合反応によって製造されてきた。本発明の熱硬化性ポリキノリンの製造にも、これらの方法やその他従来公知の方法を利用することができる。本発明の熱硬化性ポリキノリンは特殊な末端基を有し、この末端基の導入は、上記の重合反応中に特殊な末端停止剤を添加することにより、又は、重合反応後にポリマー末端基を変性することにより行うことができる。

【0040】米国特許第4,000,187号明細書に記載されているように、ポリキノリンは、

(a) 下記式

【0041】

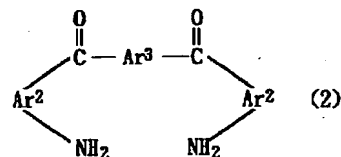
【化33】



【0042】

【化34】

14

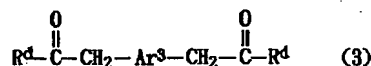


* (式中、R^cは水素原子又はアリール基であり、Ar¹は2組のアミノ基及びCOR^cが各々オルトに結合している4価の芳香族基であり、Ar²はオルト-アリーレン基であり、Ar³はアリーレン基である。)で表される構造を有する化合物からなる群から選ばれる化合物であって、芳香核に2組のオルト-アミノカルボニル官能基が結合している芳香族アミノカルボニル化合物（本明細書中、AA型モノマーを意味する。）と、

(b) 下記式

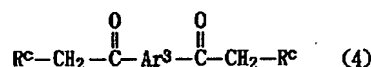
【0043】

【化35】



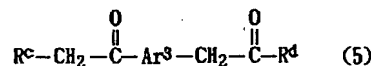
【0044】

【化36】



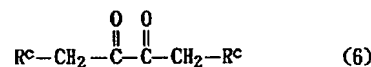
【0045】

【化37】



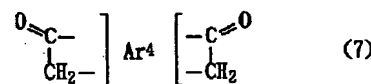
【0046】

【化38】



【0047】

【化39】

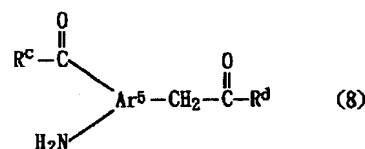


(式中、R^cは水素原子又はアリール基であり、R^dはアリール基であり、Ar¹はアリーレン基であり、Ar²は2つのメチレンカルボニル基と結合している4価の芳香族基である。)で表される構造を有する化合物からなる群から選ばれるビス-メチレンケトン（ケトメチレン）化合物（本明細書中、BB型モノマーを意味する。）との反応により製造することができる。

【0048】また、下記式

【0049】

【化40】

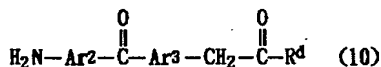


*

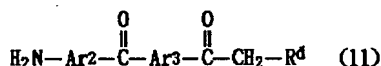
50 【0050】

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^c - \text{C} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ar}^B - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R}^d \end{array} \quad (9)$$

【化.4.2】



【化 4 3】



【 0 0 5 3 】 上記の A A 型モノマー及び B B 型モノマーを等モル量又はほぼ等モル量用い、酸又は塩基触媒の存在下、適当な溶媒中で反応させることにより、ポリキノリンポリマーを製造する。この反応は不活性雰囲気下で行うことが好ましいが、必須ではない。この反応は室温以下でも行い得るが、約 25 ~ 250℃、通常は 25 ~ 200℃で行うことが好ましい。反応を促進させるためには、反応中徐々に昇温し、190℃程度に達するように加熱することが好ましい。酸触媒としては、プロトン酸又はルイス酸を使用することができる。プロトン酸触媒としては、ハロゲン化水素（フッ化水素、塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素）、硫酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸、リン酸、ポリリン酸、トリフルオル酢酸等が挙げられ、ルイス酸触媒としては、フッ化ホウ素、五フッ化第一燐、塩化アルミニウム、三フッ化アンチモン、五フッ化アンチモン、三塩化アンチモン、塩化第二スズ等が挙げられる。塩基触媒としては、水酸基塩基又はルイス塩基を用いることができる。水酸基塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム等が挙げられ、ルイス塩基触媒としては、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナー-5-エン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン等が挙げられる。

【0055】米国特許第4, 000, 187号明細書に記載された方法に用いられる芳香族アミノカルボニルモノマーは、公知の種々の方法で製造することができるが、通常、アシル化反応、酸化反応及び還元反応の有機反応を組み合わせた方法によって製造される。4, 6-ジアミノイソフタルアルデヒドの製法がRuggliらのHelv. Chim. Acta., 20, 272 (1937)に、2, 5-ジアミノテレフタルアルデヒドの製法がRuggliらのHelv. Chim. Acta., 27, 274 (1944)に、4, 6-ジベンゾイル-m-フェニレンジアミンの製法がChardonnesらのHelv. Chim. Acta., 38, 393 (1955)に、2, 5-ジベンゾイル-p-フェニレンジアミンの製法がKinseyらのJ. Chem. Soc., 1 (1958)に、2, 2'-ジアミノイソフタロフェノンの製法がSimpsonらのJ. Chem. Soc., 646 (1945)に記載されている。

【10056】米国特許第4,000,187号明細書に記載された方法に用いられるメチレンケトンは、公知の種々の方法で製造することができるが、通常、酸塩化物の芳香核へのフリーデル・クラフツ反応により好適に製造することができる。1,4-ジフェニルアシルベンゼンの製法がSchillingらのMacromolecules, 2, 85 (1969)に、1,4-ジフェナセチルベンゼンの製法がOglairusoらのJ. Org. Chem., 30, 3554 (1965)に、4,4'-ジフェナセチルフェニルエーテル、4,4'-ジフェニルアセチルフェニルスルフィド及び4,4'-ジフェナセチルビフェニルの製法がOglairusoらのJ. Org. Chem., 28, 2725 (1963)に、p-ジアセチルベンゼンの製法がBerendらのJ. Prakt. Chem., 74, 134 (1906)に、1,3-ジアセチルベンゼンの製法がJ. BowmanのJ. Chem. Soc., 323 (1950)に、4,4'-

17

ージアセチルフェニルエーテルの製法がH. KipperのChem. Ber., 38, 2491 (1905)に、2, 6-ジアセチルピリジンの製法がTerent'evらのZh. Vses. Khim. Obshch. im. D. I. Mendeleev a, 6, 116 (1961)に、4, 4'-ジアセチルジフェニルスルフィドの製法がC. M. Smithの米国特許第2, 903, 461号明細書(1959)に、4, 4'-ジアセチルジフェニルスルホンの製法がP. HuのJ. Chem. Soc. 178 (1959)に、4, 4'-ジアセチルビフェニルの製法がTaniらのBull. Chem. Soc. Jap., 36, 391 (1963)に、ジベンゾ[a, e]-シクロオクテン-5, 11 (6H, 12H) ジオンの製法がYatesらのCan. J. Chem., 48, 788 (1970)に、1, 10-ジケト[2. 2]メタシクロファン-5, 11の製法がHylltonらのJ. Amer. Chem. Soc., 90, 6887 (1968)に記載されている。

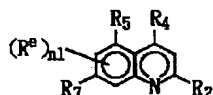
【0057】上記引用により、アミノカルボニル化合物及びメチレンケトン類の製法に関する上記文献の記載全てを、本明細書の開示事項に含め、それら化合物の製造のための合成法を示すものとする。

【0058】米国特許第5, 648, 448号明細書に記載されている求核置換反応に用いられるAA型モノマーは、キノリン核によって活性化された2個のフルオロ基を有する。BB型モノマーとしてはジオールが用いられ、ジオールの種類としては反応の塩基性条件下に安定なものであれば特に制限はない。ジフルオロ(AA型)モノマーとジオール(BB型)モノマーを塩基の存在下、双極性溶媒中で反応させることによりポリキノリンポリマーが得られる。AB型モノマーは、活性化したフルオロ基1個とヒドロキシ基1個を有するキノリン核を有するフルオロヒドロキシモノマーである。AB型モノマーの反応は、塩基の存在下、双極性溶媒中で行う。

【0059】米国特許第5, 648, 448号明細書に記載の方法に使用しうるジフルオロ(AA型)モノマーとしては2種類のタイプのもの、即ち、キノリン核を1個有するものと、結合基を解して互いに結合した2個のキノリン核を有するもの(ビス-(フルオロキノリン)モノマー)がある。ジフルオロ(AA型)モノマーでキノリン核1個を有するものの一般構造を、下記構造式で示す：

【0060】

【化44】



(式中、R¹、R⁴、R⁵及びR⁷は、重合反応を妨害しない基、例えば、水素原子、アルキル基、アリール基、ア

18

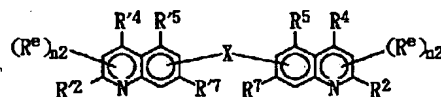
リールオキシ基、アルコキシ基、ケトン基(−CO R¹)、ホルミル(−COH)、エステル基(−CO₂ R¹又は−OCOR¹)、アミド基(−NR¹ COR²又は−CONR¹ R²)、ヘテロアリール基、シアノ基(隣り合う2つのR¹基が互いに結合して結合基を形成していてもよく、結合基の例としては、−(CH₂)_n、−(CH₂)_n−、−CH=CH−CH=CH−などが挙げられる。)等、及びF又はZFからなる群から選ばれる基であり、ただし、R¹、R⁴、R⁵及びR⁷のうちの2つがF又はZFである。Zは単結合、オルト-アリーレン基及びパラ-アリーレン基からなる群から選ばれる。(R¹)_nは各々独立に重合反応を妨害しない基であり、例えば、R¹、R⁴、R⁵及びR⁷について例示したもののうちから水素原子、F、ZFを除いたものが挙げられ、nは0~3の整数である。(R¹)_nはキノリン核上の3、6又は8位のどの位置に結合していてもよい。R⁴及びR⁵は、アルキル基又はアリール基である。)

オルト-アリーレン基の例としては、例えば、1, 2-フェニレン、1, 2-ナフタレンジイル、2, 3-ナフタレンジイル、1, 2-(4-フェニルフェニレン)、1, 2-(4-メトキシフェニレン)、1, 2-(3-メチルフェニレン)等が挙げられる。パラ-アリーレン基の例としては、例えば、1, 4-フェニレン、1, 4-ナフタレンジイル、1, 4-(2-フェニルフェニレン)、1, 4-(2-メトキシフェニレン)、1, 4-(2, 5-ジメチルフェニレン)等が挙げられる。

【0061】米国特許第5, 648, 448号明細書に記載の方法に使用しうるジフルオロ(AA型)モノマーでキノリン核2個を有するもの(ビス-(フルオロキノリン)モノマー)の一般構造を、下記構造式で示す：

【0062】

【化45】



(式中、R¹、R⁴、R⁵及びR⁷は各々独立にH、R¹、F及びZFからなる群から選ばれ(Zは上記の通り単結合、オルト-アリーレン基又はパラ-アリーレン基である。)、R¹、R⁴、R⁵及びR⁷は各々独立にH、R¹及びFからなる群から選ばれ、ただし、R¹、R⁴、R⁵及びR⁷のうちの1つがF又はZFであり、R¹、R⁴、R⁵及びR⁷のうちの1つがF又はZFであり、キノリン核上のその他の位置(3、6、8、3'、6'及び8'位)はH又はR¹が結合しており、R¹は各々独立に、重合反応を妨害しない基であり、例えば、アルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、ケトン基(−COR¹)、ホルミル(−COH)、エステル基(−CO₂ R¹又は−OCOR¹)、アミド基(−NR¹ COR²又は−CONR¹ R²)

R'')、ヘテロアリール基、シアノ基(隣り合う2つのR'基が互いに結合して結合基を形成していてもよく、結合基の例としては、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CH=CH-CH=CH-$ などが挙げられる。)であり、n2は各々独立に0~2の整数である。R'及びR''はアルキル基又はアリール基である。2つのキノリン核を結合している2価の基Xは、両核のいずれの位置に結合していてもよく、単結合又は重合反応を妨害しない2価の基である。)

結合基X基は、重合反応を妨害しない限り(例えば、Xは、オキシアニオンのような強求核基や、活性化ハロゲン基のような脱離しやすい基を有してはならない。)、どのような2価の基であってもよい。例えば、単結合、

$-O-$ 、
 $-S-$ 、
 $-C(O)-$ 、
 $-S(O)-$ 、
 $-S(O)_2-$ 、
 $-W-$ 、
 $-(-O-W-)_m-O-$ (mは1~3の整数)、及び
 $-Q-$

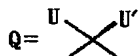
からなる群から選ばれる2価の結合基が挙げられる。上記式中、Wは

$-Ar'-$ (Ar'はアリーレン基である。)、
 $-Het-$ (Hetはヘテロアリーレン基である。)、
 $-Ar'-O-Ar'-$ 、
 $-Ar'-C(O)-Ar'-$ 、
 $-Ar'-S-Ar'-$ 、
 $-Ar'-S(O)-Ar'-$ 、
 $-Ar'-S(O)_2-Ar'-$ 及び
 $-Ar'-Q-Ar'-$

からなる群から選ばれる2価の基であり、Qは4級炭素を含有する下記の2価の基である。

【0063】

【化46】



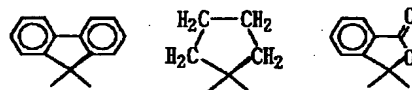
(式中、U及びU'は各々独立に $-CH_3$ 、 $-CF_3$ 又はAr'であるか、又は互いに結合してアルキレン基、アリーレン基、アルキレン/アリーレン混合基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アリーレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基、アリーレンカルボニルオキシ基、 $-NR'COR''-$ 、 $-CONR'R''-$ 、アルキレンカルボニル基又はアリーレンカルボニル基を形成しており、これらの基の水素原子は無置換であるか又は部分的に若しくは全てフッ素で置換されており、R'はアルキル基又はアリール基であり、R''はアルキレン基又はアリーレン基であり、Ar'は水素原子又はアリール基で

ある。)

上記U、U'基が互いに結合している基の例としては、例えば、

【0064】

【化47】



等が挙げられる。

【0065】R'基の具体例としては、例えば、下記のものなどが挙げられる：アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、シクロヘキシル、ステアシル及びドコシル($-CH_2(CH_2)_nCH_3$)；アリール基としては、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントラセニル及びジフェニルフェニル；C結合しているアミド基($-CONR'R''$)としては、N,N-ジメチルアミノカルボニル($-CON(CH_3)_2$)、N,N-ジフェニルアミノカルボニル、ピペリジンカルボニル($-CONCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$)、モルホリンカルボニル($-CONCH_2CH_2OCH_2CH_2$)及びN-メチル-N-フェニルアミノカルボニル；ヘテロアリール基としては、ピリジル、キノリル及びピラジル；N結合しているアミド基($-NR'COR''$)としては、ベンゾイルアミノ、N-メチルアセチルアミノ；O結合しているエステル基(アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基)としては、アセチルオキシ($-OCOCH_3$)及びベンゾイルオキシ($-OCOC_6H_5$)；C結合しているエステル基(アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基)としては、メトキシカルボニル($-CO_2CH_3$)及びフェノキシカルボニル($-CO_2C_6H_5$)；アリールオキシ基としては、フェノキシ、ナフトキシ及びピフェニルオキシ；アルコキシ基としては、エトキシ及びブトキシ；及びケトン基($-COR'$)としてはフェニルケトン(ベンゾイルとも呼ばれる)、ナフチルケトン(ナフトイル)、メチルケトン(アセチル)、エチルケトン(プロピオニル)、tert-ブチルケトン(ピバロイル)、イソブチルケトン、トリフルオロメチルケトン(トリフルオロアセチル)、メトキシエチルケトン、ベンジルケトン、フェネチルケトン、2,4,6-トリメチルフェニルケトン、ピリジニルケトン(ニコチノイル)、2-キノリルケトン及び2-チエニルケトン。

【0066】AA型モノマーは、予め合成したクロロフルオロキノリン類のカップリングにより製造してもよいし、又は、ビスアミノベンゼン誘導体をフリードレンダー反応やその他の当技術分野で公知のキノリン合成縮合反応により縮合してビスキノリンを合成してもよい。

【0067】ジフルオロ(AA型)モノマーでキノリン核を1個有するものの具体例としては、例えば、2-

(2-フルオロフェニル) - 5-フルオロ-4-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル) - 5-フルオロ-4-フェニルキノリン、4-(2-フルオロフェニル) - 5-フルオロ-2-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル) - 7-フルオロ-4-フェニルキノリン、2, 4-ジフルオロキノリン、2, 7-ジフルオロキノリン、2, 5-ジフルオロキノリン、2, 7-ジフルオロ-6-フェニルキノリン、4-(4-フルオロフェニル) - 7-フルオロキノリン等が挙げられる。

【0068】ジフルオロ(AA型)モノマーで結合基を解して互いに結合した2個のキノリン核を有するもの

(ビス-(フルオロキノリン)モノマー)の具体例としては、例えば、6, 6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、6, 6'-ビス[2-(2-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、6, 6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-tert-ブチルキノリン]、6, 6'-ビス[4-(4-フルオロフェニル)-2-フェニルキノリン]、6, 6'-ビス-4-フルオロキノリン、6, 6'-ビス[4-(4-フルオロフェニル)-2-(2-ピリジル)キノリン]、6, 6'-ビス-2-フルオロキノリン、6, 6'-ビス[4-(4-フルオロフェニル)-2-(メチル)キノリン]、6, 6'-ビス[2-フルオロ-4-フェニルキノリン]、オキシビス-6, 6'-[2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、1, 4-ベンゼン-ビス-2, 2'-[4-(4-フルオロフェニル)キノリン]、1, 4-ベンゼン-ビス-2, 2'-[4-フルオロキノリン]、1, 4-ベンゼン-ビス-4, 4'-[2-(4-フルオロフェニル)キノリン]、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピリデンビス-(4-フェノキシ-4-フェニル-2-(4-フルオロキノリン)等が挙げられる。

【0069】米国特許第5, 648, 448号明細書に記載の方法に使用しうるフルオロヒドロキシ(AB型)モノマーの例としては、例えば、2-(4-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシ-4-フェニルキノリン、2-(2-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシ-4-フェニルキノリン、4-(2-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシ-2-フェニルキノリン、2, 3-ジフェニル-4-(2-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシキノリン、2, 3-ジフェニル-4-(4-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシキノリン、2, 3-ジフェニル-6-(2-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシキノリン、2, 3-ジフェニル-6-(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシキノリン、7-フルオロ-2-ヒドロキシキノリン、7-フルオロ-2-ヒドロキシ-4-フェニルキノリン、7-(4-フルオロフェニル)-2-ヒドロキシ-4-フェニルキノリン、7-フルオロ

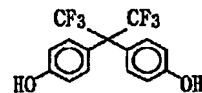
-4-ヒドロキシ-2-フェニルキノリン、7-(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシ-2-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-3-ヒドロキシキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシ-3-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-6-ヒドロキシ-3-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-8-ヒドロキシ-3-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-8-ヒドロキシキノリン、2-(2-フルオロフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)キノリン等が挙げられるAB型モノマーは、フリードレンダー合成、スクラウブ合成、デーブナー合成、ニームントウスキー合成など、当技術分野に公知の種々のキノリン合成法によって製造することができる。これらのキノリン合成反応は、例えば、ザ・メルク・インデックス、第10版、M. ウィンドホルツ、出版、メルク・アンド・カンパニー、ラーウェイ、N. J.、1983(The Merck Index, Tenth Edition, M. Windholz, Ed., Merck & Co., Rahway, N. J. 1983)に掲載されている。この引用により、この文献を本明細書の開示内容に含める。例えば、ニームントウスキー合成によれば、市販の2-アミノ-4-フルオロ安息香酸を α -メチレンケトン誘導体と反応させることにより、2-位を α -メチレンケトン誘導体由来する種々の基で置換された7-フルオロ-4-ヒドロキシキノリンを合成することができる。種々の α -メチレンケトン誘導体が米国特許第4, 000, 187号明細書に記載されている。3-アミノフェノールは、デーブナー-ミラー合成によるアクロレイン誘導体(例えば、4-フルオロシナムアルデヒド)との縮合反応により、2及び/又は4-位置置換されたヒドロキシキノリンに転換することができる。同様にして、2-アミノフェノール及び4-アミノフェノールからも縮合反応によってフルオロヒドロキシキノリンを得ることができる。

【0070】米国特許第5, 648, 448号明細書に記載の方法に使用しうるジオール(BB型)モノマーは、H-Y-H(ただし、ここではYは-O-W-O-(Wは先に定義した通りである。)である。)の構造を有する。

【0071】使用し得るジオールモノマーの例としては、例えば、ビスフェノールAF

【0072】

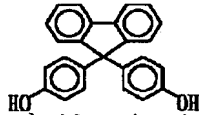
【化48】



及び9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン

【0073】

【化49】



レゾルシン、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、3, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸メチル、イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、フェノールフタレイン、フェノール・レッド、1, 2-ジ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、ジ（4-ヒドロキシフェニル）メタン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0074】ジオールモノマーは、ビス-オキシド塩（例えば、ジカリウム=イソプロピリデン-ビス-フェノラート等）の形態で用いるか、或は、米国特許第5, 648, 448号明細書に記載のポリキノリンを製造するための反応をジオールを脱プロトン化する塩基の存在下で行う。このような塩基としては、アルカリ及びアルカリ土類金属炭酸塩及び水酸化物、例えば、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。ジオールの酸性度が低くて水酸化ナトリウムでは十分に脱プロトン化されない場合には、より強い塩基、例えば、水素化ナトリウム等の金属水素化物、ブチルリチウム、ナトリウムアミド等の金属アミドなどを用いてもよい。

【0075】米国特許第5, 648, 448号明細書記載のポリマーは、キノリン核によって活性化されたフルオロ基のオキシアニオンによる求核置換によって得られる。この種の置換反応は、無水極性溶媒中で行うことが最も好ましく、このような溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N, N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、N-メチルピロリドン（NMP: N-methyl-2-pyrrolidone、CASのレジストリーナンバー872-50-4）、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジフェニルスルホンなど、又は、これらの溶媒と他の無水溶媒との混合物などが挙げられる。水を共沸蒸留によって除去するためには、トルエン、ジクロロベンゼンや、水と共沸物を形成するその他の溶媒を添加することが好ましい。一態様として、ジオールモノマーを炭酸カリウム等の塩基と反応させると、カリウム塩と副生物として水が生成する。この水は共沸蒸留によって容易に除去することができる（実施例参照）。このジオールモノマーの塩を単離する必要はなく、製造後そのまま使用することができる。

【0076】米国特許第5, 648, 448号明細書記載のポリキノリンポリマーを製造するための操作は、通常、1種又は複数種のモノマーと塩基とを無水溶媒中で

加熱し、水（塩基とBB又はAB型モノマーのヒドロキシ基との反応によって生じる水）を共沸除去することからなる。或は、BB又はAB型モノマー（1種又は複数種）を別工程で塩基で処理してもよいし、更に、得られるオキシド塩（BB型モノマーについてはビス-オキシド塩、AB型モノマーについてはオキシド塩）を必要に応じ単離及び精製してもよい。反応物の添加の順序は重要ではない。本発明のポリマーの製造に使用するモノマーの量は、当技術分野で公知の標準式、例えば、カロザースの式から決定することができる。

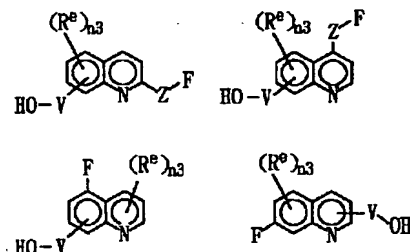
【0077】一般に、通常（AA+BB重合においては）等モル量のAA及びBB型モノマーを使用するが、必要に応じ、MW（分子量）や末端基の調整のためにモル比を1:1以外としてもよい。塩基は通常に若干過剰モル量を添加する。NMP/トルエン溶媒系の場合、還流温度は約135℃であり、6~18時間かけて水を回収する。次いでトルエンや他の共溶媒を留去し、混合物を還流温度に加熱し（NMPの場合約202℃）、12~24時間、又は、ポリマーが所望のMWに達するまで還流を続ける。圧力に制限はなく、常圧が好ましい。

【0078】必要に応じ、末端停止剤を反応の開始時、反応中、又は反応の終了間際に添加してもよい。末端停止剤は得られるポリキノリンのMWを調整するために用いることができ、また、末端停止剤成分の一部は末端基Eとして残る。ポリマーのMWは、当技術分野で公知のとおり、粘度測定又はゲル・パーミエーションクロマトグラフィー（サイズ排除クロマトグラフィー）によって測定することができる。次いで、反応混合物を冷却する。ドープからのポリマーの回収は、アルコールや水などの非溶媒からの析出など、当技術分野で公知の方法によって行うことができる。この非溶媒としては、反応の副生物であるフルオリド塩を除去するために、極性溶媒を用いることが好ましい。また、析出の前にポリマー・ドープを濾過することも好ましい。場合によっては、濾過又は析出前に、ドープを希釈することが望ましい。

【0079】本発明の一態様におけるAB型モノマーの一般構造を以下に示す：

【0080】

【化50】



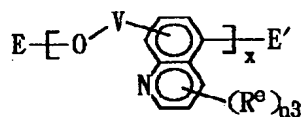
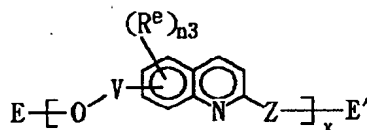
（式中、Zは単結合、オルト-アリーレン基及びパラ-アリーレン基からなる群から選ばれ、V-OH基はキノリン核のいずれの環のどの位置に結合していてもよく、基Vは単結合又は重合反応を妨害しない2価の基であ

り、R'は各々独立に重合反応を妨害しない基であり、n 3は0~5の整数である。)

R'の例としては、上記のとおり、アルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、ケトン基(-COR')、ホルミル(-COH)、エステル基(-CO₂R'又は-OCOR')、アミド基(-NR'CO R''又は-CONR' R'')、ヘテロアリール基、シアノからなる群から選ばれるものなどが挙げられ、R'が2つ以上結合している場合、それらは互いに同一であっても異なってもよく、隣り合う2つのR'基が互いに結合して結合基を形成していてもよい。R'はアルキル基又はアリール基であり、R''はアルキレン基又はアリーレン基である。

【0081】Vの具体例としては、例えば、単結合、アルキレン、アリーレン、アルキレン/アリーレン混合基、アルキレンオキシ、アリーレンオキシ、アルキレンカルボニル、アリーレンカルボニル、アルキレンスルホニル、アリーレンスルホニル、アルキレンチオ、アリーレンチオ及びヘテロアリーレンからなる群から選ばれるものなどが挙げられる。

【0082】V基の例としては、例えば下記のものなどが挙げられる：アルキレン基としては、メチレン、エチレン及びステアリレン；アリーレン基としては、フェニレン及びナフタレンジイル；アルキレン/アリーレン混*



(式中、Z、-V-O-結合、V、R'及びn 3は先に定義したとおりであり、E及びE'は末端基あり、xは繰り返し単位の数であって2~1, 000, 000である。)

繰り返し単位の数xは2~1, 000, 000、好ましくは10~10, 000、特に好ましくは50~1000である。末端停止剤を添加しない場合、EはHであり、E'はFであるが、不純物及び副反応によって偶然に生じた末端停止基が存在する場合もある。EがHである場合、ポリマー末端の化学的官能基はヒドロキシ基である。この末端基の反応性は、ヒドロキシ基の反応性である。EはHとして示されるが、末端基の化学的性質について述べる場合、Eをヒドロキシ又はOHと呼ぶ方が適切と思われる。本発明の場合、偶然に形成されるE'としては、水に由来する-OHが形成される可能性が最も高い。末端停止剤を積極的に添加してもよい。例え

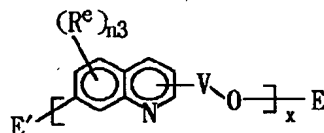
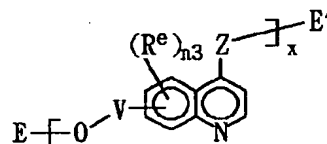
* 合基としては、ジメチレンフェニレン及びエチレンフェニレン(-CH₂CH₂-C₆H₄-)；アルキレンオキシ基としては、メチレンオキシ及びプロピレンオキシ；アリーレンオキシ基としては、ナフタレンオキシ及びフェニレンオキシ；アルキレンカルボニル基としては、メチレンカルボニル及びシクロヘキシレンカルボニル；アリーレンカルボニル基としては、メチルフェニレンカルボニル及びフェニレンカルボニル；アルキレンスルホニル基としては、メチレンスルホニル及びエチレンスルホニル；アリーレンスルホニル基としては、ナフタレンスルホニル及びフェニレンスルホニル；アルキレンチオ基としては、エチレンチオ(-CH₂CH₂-S-)及びプロピレンチオ；アリーレンチオ基としては、ビフェニレンチオ及びフェニレンチオ(-C₆H₄-S-)；並びにヘテロアリーレン基としては、ピリジンジイル及びキノリンジイル。

【0083】R'は、キノリン核のZ又はV-OHで置換されていないどの位置に結合していてもよく、キノリン核のどちらの環に結合していてもよい。

【0084】上記の一般構造を有するAB型モノマーを重合させることにより、下記の対応する構造を有するポリマーを得ることができる：

【0085】

【化51】

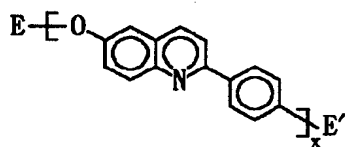


ば、フェノールはフェノキシ末端基(E' = OPh)を形成し、2-フルオロキノリンはキノリン末端基(E = 2-キノリル)を形成する。

【0086】末端基の種類により、得られるポリマーの化学的性質及び反応性が著しく異なる。例えば、フルオロ末端基は求核的攻撃を受けやすく、他の求核剤によって更に置換することができる。例えば、フルオロ末端基を染料その他の標識した基で置換することができる。フルオロ末端基を有するポリマーをジオール(所望に応じ、もとのBB型モノマージオールとは異なるジオール)と反応させることにより、より高いMWを有し、より複雑な構造を有する新規なポリマーを製造することもできる。フルオロ末端基を有するポリマーを三官能性求核剤、例えばトリオール又はトリアミンと反応させることにより、分岐又は架橋したポリマーを製造することもできる。

27

【0087】フルオロ末端基の場合と同様に、ヒドロキシ末端基も反応性を有する。ヒドロキシ末端基は酸性であり、塩基によって脱プロトン化することにより求核性になる。これらの特性を利用してポリマーを更に反応させることにより、例えば、エステル又はエーテルを製造することができる。ヒドロキシ末端ポリマーは、例えば、二酸クロリドと反応して、ポリエステルを生成する。二酸クロリドの例としては、例えば、アジボイルク*

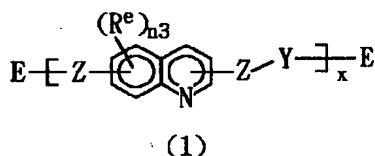


(式中、E及びE'は上記のような末端基であり、xは繰り返し単位の数である。)

米国特許第5,648,448号明細書記載の方法の実施態様によれば、単核キノリン核ジフルオロ(AA)モノマーを後述するようにジオール(BB)モノマーと反応させることにより、一般構造：

【0090】

【化53】



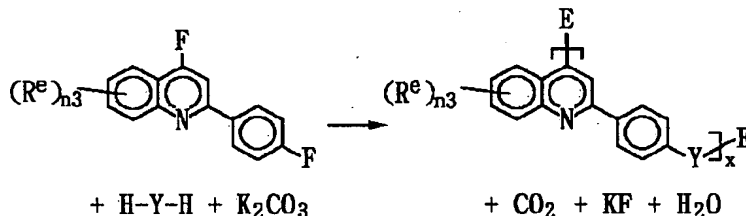
【式中、R^e、n3、Z及びEは上記の通りであり、xは繰り返し単位の数であって、2~1,000,000であり、Yは

-O-及び

-O-W-O-

から選ばれる2価基であり、Wは上記のとおりであ

※



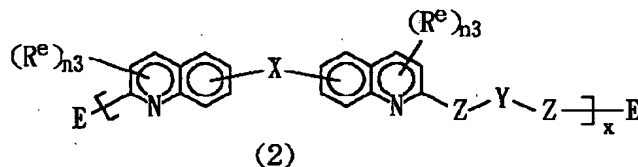
後述するように、本発明の二核キノリン核ジフルオロ

(AA)モノマー(ビス-(フルオロキノリン)モノマー)を用いることにより、10個の一般構造を有するポリマーを製造することができ、そのうちの3個の一般構

★造を以下に構造(2)、(3)及び(4)として示す。

【0095】

【化55】



【0096】

【化56】

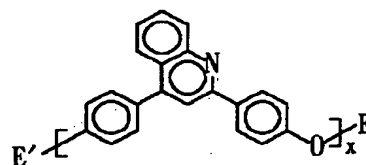
28

*ロリド、テレフタロイルクロリド、スクシノイルクロリド等が挙げられる。また、ヒドロキシ末端基を用いて架橋させたり、分岐構造を形成することもできる。

【0088】AB型モノマーの重合反応によって得られるポリマーの例を、以下に示す。

【0089】

【化52】



※る。] xは好ましくは10~10,000,特に好ましくは50~1000である。

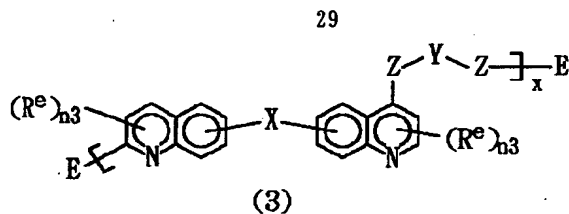
【0091】Z基はキノリン核の2,4,5及び7-位から選ばれる位置に結合しており、-Z-Y-基が5又は7-位に結合している場合、通常、Zは単結合であり、即ちYのみが存在する。

20 【0092】各末端基EはAA及びBB型モノマーの量比、及び末端停止剤を添加した場合にはその末端基の種類によって異なる。例えば、AA型モノマーを過剰量用いることにより末端基をAとすることができ、BB型モノマーを過剰量用いることにより、末端基をBとすることができる。

30 【0093】米国特許第5,648,448号明細書記載の方法の一態様によれば、ポリキノリンポリマーを製造するための先に概説した一般的反応条件下でのジフルオロ(AA)単核キノリンモノマーとジオールモノマーとの反応は、下記のように表される。

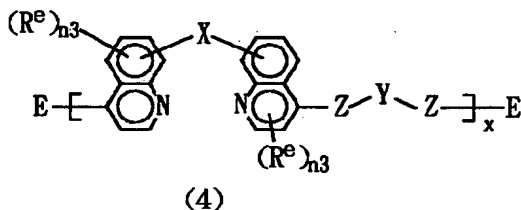
【0094】

【化54】



【0097】

【化57】

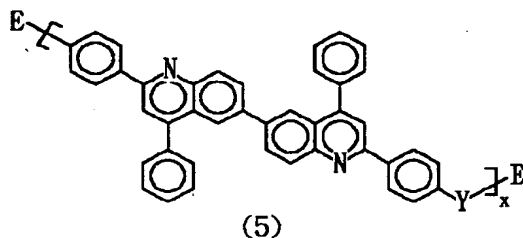


他の7個の一般構造は、各々のキノリン核がポリマー鎖に2及び5'、2及び7'、4及び5'、4及び7'、5及び5'、5及び7'、並びに7及び7'の位置で結合しているものである。

【0098】一般構造(2)型ポリキノリンのより具体的な例としては、下記の構造がある。

【0099】

【化58】

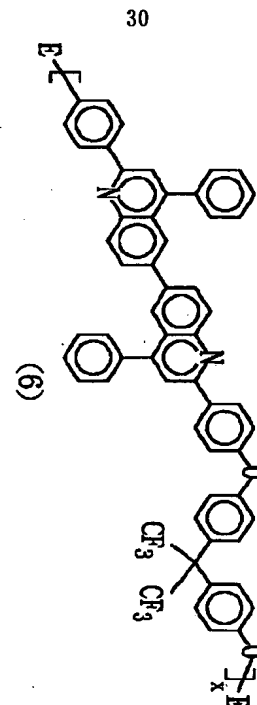


構造5のポリマー中では、Zがいずれもパラフェニレンであり、R'及びR'はR'基としてのフェニルであり、その他の各種R'は全てHである。

【0100】構造5の更に具体的な例は、下記の構造：

【0101】

【化59】



20 であり、この構造6のポリマーは、対応するジフルオロAA型モノマーとビスフェノールAFと反応させて製造され、従って、Yがビスフェノキシヘキサフルオロイソプロピリデンであり、Xは単結合である。この2種のモノマーを等量で用いた場合には、構造6中の末端基EはF及びOHである。xは繰返し単位の数である。

【0102】〔熱硬化性ポリキノリンの製造〕本発明の熱硬化性ポリキノリンの製造方法の第一態様では、アセチレン基導入用の末端停止剤を添加してフリードレンダー縮重合反応又は求核置換重合反応を行う。フリードレンダー重合反応及び求核重合反応のいずれも、段階成長(step-growth)重合反応である。このような段階成長型重合反応は周知であり、当業者であれば所望の分子量を得るために必要なモノマー及び末端停止剤の使用量を算出することが可能である。例えば、モノマーの使用量の計算方法は、G. Odianの"Principles of Polymerization", 第3版, 1991, John Wiley & Sons, Inc., New York等に記載されている(この引用によりこの文献を本明細書の開示内容に含める。)。Odian文献の第2~6節に分子量の調節法が記載されている。

【0103】一例として、AA及びBB型の2種のモノマーを用いる重合反応について説明する。なお、ここで、A及びBは互いに反応してポリマー結合を形成する相補性官能基である。前述の通り、これらのモノマーが反応することにより、A又はB型末端を有する成長鎖、即ち、AA-BB-AA-BB-AA(両端がA型末端)又はAA-BB-AA-BB(一方がA型末端、他方がB型末端)又はBB-AA-BB-AA-BB(両

端がB型末端)が形成される。末端停止剤AE'' (アセチレン官能性を有する末端停止剤)を添加すると、E''が反応条件下で不活性な場合、AE''と反応する末端が成長を停止する。最も単純なケースでは、AE''型末端基2モル当量につき、BBを1モル当量過剰に使用する。末端停止剤をAE''型末端停止剤としたのは、単に具体例として説明するためである。勿論BE''型末端停止剤も使用することができる。

【0104】各反応段階が100%収率で進行すると仮定すると、ポリマーのMWは下記式により求められる：

〔繰返し単位数〕=DP_n=2×(AAモル数+BBモル数)/(AE''モル数)

上記式中、繰返し単位とは-AA-又は-BB-であり、DP_nは数平均重合度である。AA型モノマー100モル、BB型モノマー102モル及びAE''型末端停止剤4モルを用いたとすると、DP_nは2×(100+102)/4=101となる。

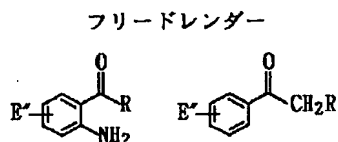
【0105】モノマー及び末端停止剤の反応性を比較するため、また、2種類以上のモノマーを用いる場合にはモノマーオフセットを求めるために、対照実験を数回行うことが好ましい。例えば、上記の式で算出したAA/BBモル比の理論値から0.25%、+0.5%、-0.25%及び-0.5%ずつずらしたモル比で重合反応を行い、各重合反応で得られたMWを理論モル比で算出した値と比較する。所望のMWに最も近いMWの得られるモノマーオフセットを用いる。AA/BBモル比をそのように調整することにより所望のMWにより近い値が得られるがそれでもまだ不十分である場合には、AA/BBモル比の変更を更に微調整して実験を繰り返すことにより、所望の値と一致する分子量を有するポリマーを製造するのに必要なモル比を求めることができる。

【0106】当技術分野で周知のように、このような対照実験を行うことにより、実際のMWと理論値との解離の原因となりうる偶発的な不純物や副反応の発生を防ぐことが可能となる。

【0107】AE'' (又はBE'') (E''は上記の意味を有する。)型末端停止剤としては、例えば下記のもの

【0108】

【化60】

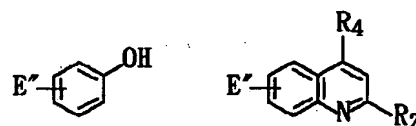


(式中、Rは上記と同じ意味を有するが、フリードレンダー重合反応においてはH又はアリール基である。)

【0109】

【化61】

求核置換反応

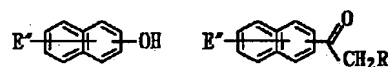


* (式中、R₁及びR₂は各々独立にH、フェニル、フルオロ、2-フルオロフェニル又は4-フルオロフェニルであり、R₁及びR₂のいずれか一方がフルオロ、2-フルオロフェニル又は4-フルオロフェニルである。)

末端停止剤AE''又はBE''は下記のような縮合環構造を有するものであってもよい。

【0110】

【化62】



(式中、Rは上記のとおり水素原子又はアリール基である。)

フリードレンダー重合反応に用いられる末端停止剤の具体例としては、2-アミノベンゾフェノンの3-、4-、5-及び6-(2-フェニルエチニル)異性体、アセトフェノンの2-、3-及び4-(2-フェニルエチニル)異性体等が挙げられる。

【0111】求核置換重合反応に用いられる末端停止剤の具体例としては、ジフェニルアセチレンの2-、3-及び4-ヒドロキシ異性体、4-フルオロベンズアルデヒドの2-及び3-(2-フェニルエチニル)異性体、2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニル-6-フェニルエチニルキノリン等が挙げられる。

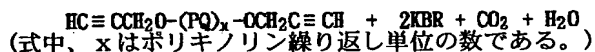
【0112】上記各種のAE''末端停止剤モノマーは、ヨウ化第一銅を触媒とするフェニルアセチレンと適当な臭素化誘導体とのカップリング反応によって製造することができる。例えば、フェニルアセチレンと3-プロモ-4-フルオロベンズアルデヒドとの反応により3-(2-フェニルエチニル)-4-フルオロベンズアルデヒドを製造することができる。上記例示化合物中、反応性の置換基、即ちヒドロキシド又はアミン基を有するものについては、これらの基を予め保護基で保護した後にカップリング反応を行い、次いで使用前に保護基を除去する必要がある場合がある。

【0113】本発明の第二の態様によれば、まず、後に所望のアセチレン性末端基に転換しうる末端基を有するポリマーキノリンを製造する。例えば、ヒドロキシ末端ポリキノリン、HO-(PQ)_n-OHを求核置換重合反応によって製造し、次いでこれをヒドロキシ末端ポリキノリンの少なくとも一部が脱プロトン化される条件下で臭化プロパルギル等のハロゲン化プロパルギルで処理してプロパルギルエーテル末端ポリキノリンを製造する：

【0114】

【化63】

33



本発明の他の態様では、求核置換反応によって製造したフルオロ末端ポリキノリンをアセチレン塩で処理し、アセチレン官能性を有する末端基を有するポリマーを製造する：

【0115】

【化64】



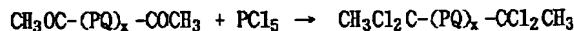
上記のヒドロキシ及びフルオロ末端ポリキノリンは、求核置換重合反応においてモノマーオフセット法により末端基を調整することにより製造することができる(下記の例を参照せよ。)。また、MWも従来公知の方法により、モノマーオフセット法により調整することができる。

【0116】前記の通り、フリードレンダー重合法を用いることにより、両末端がメチレンケトン(B)末端基、又は両末端がオルト-アミノカルボニル(A)末端基、又は一方の末端がメチレンケトン末端基で他方がオルト-アミノカルボニル末端基であるポリキノリンを製造することができる。

【0117】メチレンケトン末端基を公知の方法によりアセチレン基に転換することにより本発明のポリマーを得ることができる。例えば下記のように示される：

【0118】

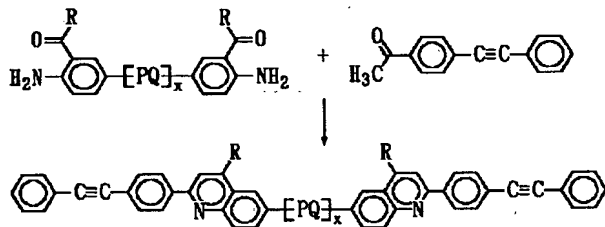
【化65】



オルト-アミノカルボニル末端基は、例えば4-フェニルエチルアセトフェノンと反応させることにより、アセチレン基に転換することができる。4-フェニルエチルアセトフェノンの製法は、後述の実施例9に記載されている。

【0119】

【化66】



【一般的操作】

フリードレンダー重合

(方法1) 第一の態様、即ち、アセチレン基導入用末端停止剤を添加して重合反応を行う方法では、モノマーとしてビス-メチレンケトン(AA)、ビス-アミノカルボニル(BB)及びメチレンケトンアミノカルボニル

34

(AB)化合物から選ばれる化合物を用い、これらを触媒及び溶媒中に添加する。モノマーの使用モル量は、所望のMWに応じ、カロザースの式(Carothers equation)などによって求める。絶対量は、生成するポリマー溶液濃度が1~50重量%、好ましくは約25重量%となるようにする。触媒がリン酸水素ブチルである場合には、その他の溶媒は不要である。しかし、トルエン又はm-クレゾール等の溶媒を用いてもよい。モノマー量とあわせてカロザースの式等によって求めた量の末端停止剤(AE''又はBE'')を添加する。次いでこの混合物を110℃で約3時間加熱し、次いでゲルパーミエーションクロマトグラフィーやその他の適当な方法によって測定したMWの値が所望の値になるまで約90℃で加熱する。混合物を室温に冷却し、エタノール等の非溶媒中で凝固させる。トリエチルアミン(10~15容量%)等の塩基を添加して酸触媒を中和してもよい。固体を濾過により回収し、洗浄及び乾燥する。

【0120】(方法2)第二の態様、即ち、後に所望のアセチレン末端基に転化しうる末端基を有するポリキノリンを製造する態様における操作は、MWが所望の値に達した後、かつ、ポリマーを凝固させる前に末端停止剤(AE''又はBE'')をポリマードープに添加する以外は、方法1と同様である。

【0121】通常、副反応を防ぐために、重合反応が完了した後(即ち、方法2ではなく方法1)に末端停止剤を添加することが好ましい。方法1及び方法2のいずれにおいても、末端停止剤の添加前にポリマーの単離及び精製を行わないので、両方法の全コストはほとんど同じである。

【0122】【一般的操作】

求核置換重合

第一の態様、即ち、アセチレン官能基導入用末端停止剤を添加して重合反応を行う方法では、使用するモノマー(AA、AB及び/又はBB)と末端停止剤(AE''又はBE'')の量をカロザースの式やその他の方法(例えば実験により求める方法)により求める。モノマーを若干過剰モル量の炭酸カリウム(又は類似の塩基)、無水溶媒及び水と共沸する溶媒と共に反応容器に入れる。無水溶媒としてはNMP等のアミド溶媒が好適であり、共沸溶媒としてはトルエン等の芳香族溶媒が好適である。モノマーの量は、得られるポリマー溶液の濃度が約1~50重量%、好ましくは約20重量%となるように選択する。混合物を約180℃で約5時間加熱し、その間、水を共沸蒸留により除去する。次いで、約200℃に昇温して12~24時間、又は、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィーやその他の適当な方法によって測定したMWの値が所望の値となるまで、加熱する。混合物を室温に冷却し、末端停止剤(AE''又はBE'')及び末端停止剤より若干過剰モル量の無水炭酸カリウムを添加する。次いで混合物を約80℃で約24~72時間攪

拌する。次いで室温に冷却し、水中に注加し、濾過、洗浄及び乾燥して凝固させる。

【0123】アセチレン官能基が重合条件下で反応しないものである場合には、モノマーと同時に末端停止剤を添加してもよい。ただし、この方法は、反応温度が高温（200℃）であるため、フェニルエチニルベンゼン等の比較的反応性の低いアセチレンのみに適用可能である。

【0124】第二の態様、即ち、後に所望のアセチレン末端基に転化しうる末端基を有するポリキノリンを製造する態様では、末端停止剤と相補性の末端基を持つポリキノリンを製造しうる方法であれば、特に制限なく採用することができる。ポリキノリンを適当な溶媒に溶解して1～50重量%、好ましくは約25重量%の溶液とし、末端停止剤を酸又は塩基いずれか適当な触媒と共に加える。混合物を加熱して末端停止反応を行い、得られた末端停止ポリマーを非溶剤中で凝固させる。得られた末端停止ポリマーを洗浄し、所望により更に抽出又は再凝固により精製した後、乾燥してもよい。

【0125】また、本発明の熱硬化性ポリキノリンは、溶液に非溶媒を添加して沈殿させて粉末又はペレット状（未硬化）で得ることもでき、この粉末を加熱及び必要に応じて加圧して成形することができる。

【0126】〔熱硬化性ポリキノリンの硬化（又は架橋）〕本発明の熱硬化性ポリキノリンは、加熱又は紫外線照射により硬化（又は架橋）する。本発明の熱硬化性ポリキノリンの硬化時に成形する場合、成形方法としては、圧縮成形、射出成形、押出し成形、その他の加熱及び加圧を用いる方法を用いることができる。成形に際しては、本発明の熱硬化性ポリキノリン又は熱硬化性ポリキノリンを含有するポリキノリン組成物を用いる。ポリキノリン組成物は、本発明の熱硬化性ポリキノリンのみからなるものであってもよいし、後述のような各種添加剤を添加したものであってもよい。ポリキノリン組成物を加熱により硬化させる場合、加熱温度は、用いる熱硬化性ポリキノリンの T_{onset} （発熱反応開始温度）より高い温度に加熱することが好ましく、 T_{max} （発熱反応最高温度）より高い温度に加熱することがより好ましい。（なお、本明細書中、ポリキノリン組成物の硬化物を架橋ポリキノリン組成物、熱硬化ポリキノリンと呼ぶことがある。）加熱に伴い、粉末の粒子が軟化及び流動して必要空間全体を充填し、かつ互いに永久に固着しあうことが好ましい。プラスチックを適当な圧力で流動させるためには、その T_g （ガラス転移温度）よりも高い温度（又は高結晶性の場合には熔融温度 T_m よりも高い温度）まで加熱する必要がある。 T_g 及び T_m は、分子鎖の構造（可撓性）、分子量及び添加された可塑剤や添加剤によって異なる。架橋させるためには、2個以上の架橋基が接触する必要がある。従って、未硬化の末端停止ポリマーを T_g （又は T_m ）より高い温度に加熱し、架橋

基を拡散させることが重要である。架橋反応は T_g （又は T_m ）よりも少なくとも約50℃、好ましくは少なくとも約75℃、特に好ましくは少なくとも約100℃高い温度で起こることが好ましい。

【0127】また、硬化温度が高すぎると、熱分解などの問題が生じるので好ましくない。熱分解温度は、熱重量分析法（TGA）により試料を調節された雰囲気中で徐々に加熱しながら連続的に重量を測定することにより測定することができる。加工装置の加熱温度をできるだけ低くし、かつ硬化後の冷却時の収縮による寸法変化及び応力を最小化するためには、硬化温度ができるだけ低いことが望ましい。

【0128】アセチレン官能基（ E^* ）の反応性は、立体因子により大きく影響される。置換基Rが大きいと架橋反応が遅くなり、高い硬化温度が必要となる。エチニル、エチニルアリーレン、プロパルギル、プロパルギルアリーレン等の種々のアセチレン官能基の内、無置換アセチレン（即ち、 $R=H$ ）が最も低い硬化温度を有する。アルキル又はアリール置換基は、硬化温度を上昇させる。アリール及びヘテロアリール置換基は熱安定性に優れているため好ましい。例えば、フェニルエチニル末端ポリイミドは、通常350～400℃で硬化し、一方エチニル末端ポリイミドは、通常200～250℃で硬化する。メチル、エチル等の中間サイズのR基を有する末端基は、その間の温度で硬化する。

【0129】ポリキノリンの T_g 及び架橋性末端基の反応は、示差走査熱量測定法（DSC）により測定することができる。一度のDSC操作で T_g （及び/又は T_m ）、 T_{onset} 及び T_{max} の全てを測定することができる。この方法により、 T_g と T_{onset} 又は T_{max} の温度差を容易に調べることができる。 T_g はMWによって異なり、即ち、同種のポリマーではMWが低いほど T_g が低いので、通常、MWを調整することにより末端基の種類毎に T_g と T_{onset} 又は T_{max} の温度差を所望の値に設定することができる。例えば、あるポリキノリン／末端基の組み合わせのポリマーがMWが65,000で T_g が260℃、 T_{onset} が240℃である場合、MWを下げることで、硬化システムを改善することができるはずである。本発明の熱硬化性ポリマーの最適MWを求める方法の一つとして、同じ活性末端基 E^* を有し、MWが約40,000、20,000及び10,000と異なる一連のポリキノリンを製造する方法がある。得られた各ポリキノリンについてDSC測定を行う。この方法により、 T_g とMWの関係がわかり、最適なMWを選択することが可能となる。更に分子量の異なる試料を用いて上記の方法を行うことにより、適用可能なMWの範囲を更に詳細に決定することができる。

【0130】また、MWの異なる試料を少量（1～10g）が好ましいが、更に多くても少なくともよい。）ずつ用い、それを加熱（所望の処理方法と同じ加圧下で）す

ることによっても、MWの最適値を求めることができる。 T_{onset} が T_g より低過ぎると、試料は粉末状態のまま残る。加熱時に圧密化に十分な流動性を示すもので最も高いMWを有する試料のMWが最適MWである。

【0131】本発明の熱硬化性ポリキノリンの架橋に必要な硬化時間は、実験的に求めることができる。例えば、ポリマー試料を少量（0.1～1g）ずつ一定温度で硬化時間を変えて加熱することにより求めることができる。各試料を各設定時間だけ加熱した後、その試料の発熱面積を示差走査熱量分析法により測定する。その発熱面積、即ち発熱曲線下の面積、を未加熱の試料の発熱面積の所望のパーセントまで減少させた加熱時間が、必要な硬化時間である。例えば、ある一定の温度での硬化時間として、上記の発熱面積を未加熱の試料の発熱面積の25%まで減少させる時間を選択する場合もあるし、また、上記の発熱面積を未加熱の試料の発熱面積の10%まで減少させる時間を選択する場合もある。

【0132】例えば、本発明の一実施態様では、本発明の末端停止ポリマーをN-メチルピロリドンに不溶となるまで加熱する。また、他の態様では、末端基の少なくとも半数が反応するまで加熱する必要がある場合がある。この場合、末端基の半数が反応するのに要する時間は、示差走査熱量測定法により求められた、発熱面積を未加熱の試料の発熱面積の50%まで減少させるのに要する加熱時間である。

【0133】本発明の熱硬化性ポリマーは、一旦硬化した後は、トルエン、エタノール、ジェット燃料、水性液体等の通常の溶媒に不溶となる。更に、R基を選択することにより、約250～350℃又はそれ以上の温度においても安定な架橋ポリマーを得ることができる。

【0134】本発明の熱硬化性ポリキノリンは、熱硬化以外にも、通常の照射装置を用いる紫外線照射によっても硬化可能である。

【0135】本発明の熱硬化性ポリキノリンは、ポリマーのみで硬化させてもよいし、添加剤及び/又は充填剤を添加して硬化させてもよい。添加剤としては、例えば、接着剤、接着促進剤、顔料、染料、UV安定剤、酸化防止剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、難燃剤、強化剤、静電防止剤、発泡剤、硬化剤等が挙げられる。充填剤としては、例えば、シリカ、カーボンブラック、グラファイト、チタニア、アルミナ、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、金属粉末、ガラスマイクロバルーン、プラスチックマイクロバルーン、ガラス、チタニア、炭素、グラファイト等の繊維、ポリマー繊維、例えばポリエチレン繊維、ポリ（フェニレンテレフタルアミド）繊維、ポリ（フェニルベンゾビスオキサゾール）繊維等が挙げられる。

【0136】本発明の熱硬化性ポリキノリンには、硬化前に他のポリマーを配合してもよい。配合しうるポリマーとしては、例えば、ポリイミド、ポリシラン、シリコ

ーン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリプロピレンオキシド、ポリカーボネート、ポリエチレンオキシド、ポリスチレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0137】また、本発明の熱硬化性ポリキノリンを適当な溶媒に溶解し、キャスト法によりフィルムに成形することもでき、また基材上に塗布してコーティングとすることもできる。

【0138】本発明のポリキノリンを塗布する基材としては、例えば、アルミニウム、窒化アルミニウム、銅、ダイヤモンド、水晶、シリカ、ケイ素、ヒ化ガリウム、炭化ケイ素、金、はんだ、チタン等が挙げられる。これらの基材上に熱硬化性ポリキノリンの層を多層形成してもよい。

【0139】本発明の一実施態様として、固形分濃度が1～60重量%、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%の熱硬化性ポリキノリン溶液を、シリコンウエハ上にスピンコーティングし、乾燥し、加熱して硬化させる。シリコンウエハ表面には、集積回路製造分野で公知のように、回路が形成されていてもよく、或は、集積回路上に回路の内部接続用の金属配線及び絶縁体が予め塗布されていてもよく、或はエッチング、酸化又はその他の処理を施しただけでコーティングされていないウエハでもよい。ポリキノリンポリマーを塗布する前に、予めウエハに接着促進剤を塗布してもよい。

【0140】加熱方法としては、一定時間所定の温度に一度加熱するだけでもよいし、溶媒除去及び数段階の硬化を行う複雑な加熱サイクルで加熱してもよい。加熱サイクル条件は、当技術分野で通常行われているように、所望のポリキノリン熱硬化物及び用途に応じて、適宜実験により定めることができる。

【0141】本発明の熱硬化性ポリキノリンの対象物又は基材への塗布方法としては、特に制限はなく、例えば、スプレーコーティング、プラズマコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、ブラシ塗布、カーテンコーティング、予め製造したフィルムの積層等が挙げられる。乾燥及び硬化は、別工程で行ってもよいし、一工程で行ってもよい。

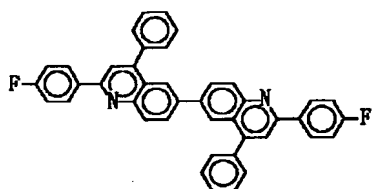
【0142】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0143】実施例1

ビス-アミノベンゼン誘導体の縮合反応による下記構造のジフルオロキノリンモノマー（6,6'-ビス-〔2-（4-フルオロフェニル）-4-フェニルキノリ

ン)の製造
【0144】
【化67】



(7)

10ml丸底フラスコに1g(2.56ミリモル)の4,4'-ジアミノ-3,3'-ベンゾイルビフェニル、0.4g(2.89ミリモル)の4-フルオロアセトフェノン及び0.1g(0.52ミリモル)のトルエンスルホン酸一水和物を入れた。この開口フラスコを約200℃に加熱した。反応中に明黄色から橙色への明らかな変色が観察され、水が蒸発した。200℃で加熱を続けたところ、生成物が結晶化した。フラスコを冷却し、固体粗製物を粉碎し、熱エタノールで洗浄した。更に再結晶を行ったところ、モノマー(7)が収率84%
20

【0145】実施例2

活性化亜鉛末の製造

市販の325メッシュ亜鉛末を塩化水素の1M濃度ジエチルエーテル(無水)溶液で2回洗浄し、ジエチルエーテル(無水)で2回洗浄し、真空又は不活性雰囲気下で数時間100~200℃で乾燥し、活性化亜鉛末を得る。乾燥中に凝集が起こった場合には、再度-150メッシュにシーブする。得られた活性化亜鉛末は直ちに使用するか、又は酸素及び湿気を遮断した不活性雰囲気下
30

【0146】実施例3

予め製造したクロロフルオロキノリンのカップリングによる6,6'-ビス-[2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン](モノマー7)の製造

窒素導入管、攪拌棒装置及び蒸留装置を備えた250ml三口丸底フラスコに、2-アミノ-5-クロロベンゾフェノン(17.38g、75.0ミリモル)、4-フルオロアセトフェノン(10.0ml、82.0ミリモル)及びp-トシル酸(1.00g、5.3ミリモル)を入れた。反応系を窒素雰囲気下で180℃に加熱し(16時間)、水を留去した。反応系にK₂CO₃ 72.6gを添加し、次いで、残存する痕跡量の水を除去するために、反応混合物にトルエン(2×50ml)添加して蒸留装置を通して除去した。

【0147】反応系を室温に冷却し、ビス(トリフェニル*

*ルホスフィン) ニッケルジクロリド(0.681g、1.04ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(1.40g、9.37ミリモル)、トリフェニルホスフィン(8.19g、33.3ミリモル)及び活性化亜鉛末(3.13g、47.9ミリモル)の混合物をNMP(86ml)と共に反応フラスコに入れた。フラスコを窒素雰囲気下に70℃(16時間)に加熱した。混合物をNMP(10ml)で希釈し、170℃に昇温し、セライト(Celite)で混合物を濾過した。母液を-20℃に冷却し、生成物を濾過により回収した。得られた黄色固体を冷エタノール/塩化メチレン(3/1)で洗浄し、真空オーブン中で100℃で乾燥した。モノマー(7)の収量は18.03g、収率80.5%であった。

【0148】実施例4

求核置換反応によるプロパルギルエーテル末端ポリ

[(6,6'-ビス-4-フェニルキノリン-2,2'-ジイル)-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンヘキサフルオロイソプロピリデン-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレン]の製造

一段法

窒素導入管、メカニカルスターラー及び冷却器付きディーンスタークトラップを備えた100ml三口丸底フラスコに、ジフルオロキノリン(7) 1.404g(2.353×10⁻³モル)、ビスフェノールAF1.000g(2.974×10⁻³モル)、K₂CO₃ 0.715g(5.17×10⁻³モル)、無水NMP 10ml及びトルエン2mlを入れた。反応混合物を150℃で5時間加熱し(脱水)、次いで200℃に昇温して24時間加熱を続けた。室温に冷却した後、下記式

【0149】

【化68】

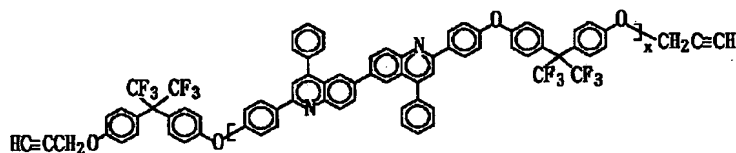


の臭化プロパルギル0.285g(2.400×10⁻³モル)及びK₂CO₃ 0.331g(2.396×10⁻³モル)を添加した。得られた溶液を80℃で3日間攪拌した。室温に冷却した後、溶液をメタノール200ml中に注加した。生成物を濾過により回収し、次いで沸騰水で処理して残存する塩類を除去した。ポリマーを真空オーブン中で100℃で一晩乾燥した。

【0150】得られたプロパルギル末端ポリ[(6,6'-ビス-4-フェニルキノリン-2,2'-ジイル)-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンヘキサフルオロイソプロピリデン-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレン]の構造を以下に示す。

【0151】

【化69】



実施例 5

求核置換反応によるプロパルギルエーテル末端ポリ

〔(6, 6'-ビス-4-フェニルキノリン-2, 2'-ジイル)-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンヘキサフルオロイソプロピリデン-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレン〕の製造

2 段法

ステップ1-ヒドロキシ末端ポリキノリン

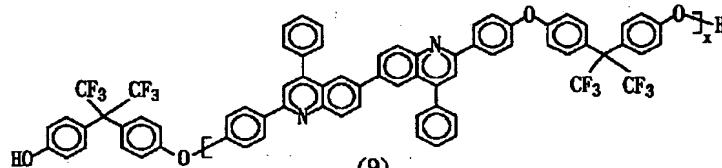
窒素導入管、メカニカルスターラー及びディーン-スタークトラップを備えた100ml三口丸底フラスコに、ジフルオロキノリン (7) 2.801g (4.909×

(8)

10⁻³モル)、ビスフェノールAF 2.000g (5.948×10⁻³モル)、K₂CO₃ 1.430g (1.034×10⁻³モル)、無水NMP 20ml及びトルエン4mlを入れた。反応混合物を150℃で5時間加熱し(脱水)、次いで200℃で24時間加熱した。室温に冷却した後、混合物をメタノール中に注加し、濾過により回収した。生成物を水中で煮沸し、残存する痕跡量の塩類を除去した。ポリマーを真空オープン中で一晩乾燥した。このポリマーの構造を以下に示す。

【0152】

【化70】



(9)

ステップ2-プロパルギル末端ポリキノリン

窒素導入管、メカニカルスターラー及び冷却器を備えた50ml三口丸底フラスコにヒドロキシ末端ポリキノリンポリマー (9) 1.000g (10.250×10⁻³モル)、臭化プロパルギル 0.119g (1.000×10⁻³モル)、K₂CO₃ 0.138g (1.000×10⁻³モル)及びトルエン5mlを入れた。反応混合物を窒素雰囲気下で80℃で3日間加熱した。次いで室温に冷却し、メタノール中に注加した。ポリマーを濾過により回収した。生成物をメタノールで2回洗浄し、真空オープン中で100℃で一晩乾燥した。GPCによるポリスチレン標準換算のM_nは10,340であった。

【0153】実施例 6

求核置換反応によるプロパルギルエーテル末端ポリ

〔(6, 6'-ビス-4-フェニルキノリン-2, 2'-ジイル)-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンヘキサフルオロイソプロピリデン-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレン〕の製造

※1, 4-フェニレン〕の製造

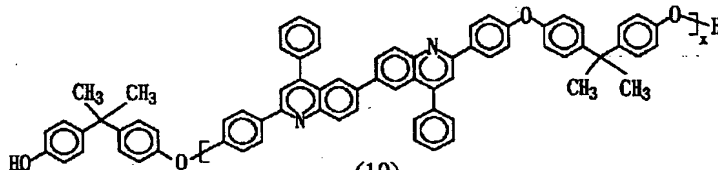
2 段法

ステップ1-ヒドロキシ末端ポリキノリン

窒素導入管、メカニカルスターラー及びディーン-スタークトラップを備えた100ml三口丸底フラスコに、ジフルオロキノリン (7) 2.801g (4.909×10⁻³モル)、ビスフェノールA 2.000g (5.948×10⁻³モル)、K₂CO₃ 1.430g (1.034×10⁻³モル)、無水NMP 20ml及びトルエン4mlを入れた。反応混合物を150℃で5時間加熱し(脱水)、次いで200℃で24時間加熱した。室温に冷却した後、混合物をメタノール中に注加し、濾過により回収した。生成物を水中で煮沸し、残存する痕跡量の塩類を除去した。ポリマーを真空オープン中で一晩乾燥した。このポリマーの構造を以下に示す。

【0154】

【化71】



(10)

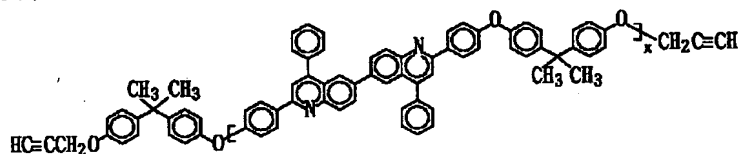
ステップ2-プロパルギル末端ポリキノリン

窒素導入管、メカニカルスターラー及び冷却器を備えた50ml三口丸底フラスコにヒドロキシ末端ポリキノリンポリマー (10) 1.000g (10.250×10⁻³モル)、臭化プロパルギル 0.119g (1.000×10⁻³モル)、K₂CO₃ 0.138g (1.000×10⁻³モル)及びトルエン5mlを入れた。反応混合

物を窒素雰囲気下で80℃で3日間加熱した。次いで室温に冷却し、メタノール中に注加した。ポリマーを濾過により回収した。生成物をメタノールで2回洗浄し、真空オープン中で100℃で一晩乾燥した。

【0155】得られたプロパルギル末端ポリ〔(6, 6'-ビス-4-フェニルキノリン-2, 2'-ジイル)-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレン〕

イソプロピリデン-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-
フェニレン] の構造を以下に示す。



実施例7

分子量約5,000のプロパルギル末端ポリキノリン
(8) の製造

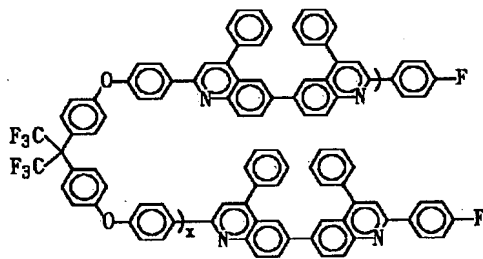
100ml三口丸底フラスコに、ジフルオロキノリン
(7) 1.4040g (2.353×10^{-3} モル)、ビス
フェノールAF 1.0000g (2.974×10^{-3}
モル)、 K_2CO_3 0.7148g (5.17×10^{-3}
モル)、無水NMP 10ml及びトルエン2mlを入
れた。フラスコにメカニカルスターラー、窒素導入管及び
水を除去するための短管蒸留装置を取りつけた。反応混
合物を180℃で5時間加熱し(脱水)、次いで200
℃で24時間加熱した。室温に冷却した後、臭化プロパ
ルギル0.28552g (2.4×10^{-3} モル)及びK
20 $2CO_3$ 0.3312gを添加した。得られた溶液を8
0℃で3日間攪拌した。反応混合物を室温に冷却し、水
200ml中に注加した。生成物を濾過により回収し、
水で2回洗浄した。得られたポリマーを100℃で17
時間真空乾燥した。GPCによるポリスチレン標準換算
の M_n は5017であった。

【0157】実施例8

6, 6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-
フェニルキノリン] (7) 及びビスフェノールAFから
のフッ素末端ポリキノリン(12)の製造

【0158】

【化73】



(12)

冷却器付きディーン-スタークトラップ、窒素導入バル
ブ及び攪拌棒装置を備えた100ml三口丸底フラスコ
に、6, 6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-
フェニルキノリン] (7) 3.1739g (5.3
18ミリモル)、ビスフェノールAF 1.6867g
(5.017ミリモル)、炭酸カリウム1.04g
(7.5ミリモル)、N-メチルピロリドン(NMP)
20ml及びトルエン20mlを入れた。混合物を加熱
して還流させ、窒素雰囲気下で16時間攪拌した。トル

(11)

エン及び残存する痕跡量の水をディーン-スターク装置
から除去し、溶液を還流下に更に18時間攪拌した。混
合物をNMP 20mlで希釈し、室温に冷却した。希釈
したドープをアセトン160ml中で凝固させた。ポリ
マーを濾過により回収し、NMP 40mlに溶解し、再
度脱イオン水160ml中で凝固させた。ポリマーを濾
過し、アセトン50ml中で煮沸し、再度濾過し、真空
オープン中で140℃で12時間乾燥した。収量4.3
2g (93%)、 $M_w=19,800$ (GPCによる
ポリスチレン標準換算)。

【0159】実施例9

2, 2'-ビス[4-(4-アセチルフェノキシ)フ
ェニル]ヘキサフルオロプロパン及び3, 3'-ジベン
ゾイル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニルからの $MW=$
約15,000の α -メチルケトン末端オリゴマー(オリ
ゴマーI)の製造

窒素導入バルブを備えた500ml三口丸底フラスコ
に、3, 3'-ジベンゾイル-4, 4'-ジアミノ-ビフ
ェニル19.69g、2, 2'-ビス[4-(4-アセ
チルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン3
2.06g及びn-ブチルアジドホスフェート204
gを入れる。混合物を窒素雰囲気下で110℃で3時
間、次いで90℃で82時間加熱する。混合物を室温に
冷却し、15%トリエチルアミン/エタノール溶液中で
凝固させる。沈殿を濾過により回収し、真空オープン中
で120℃で乾燥する。モノマーの配合割合を変えるこ
とにより、分子量を変えることができる。

【0160】実施例10

実施例9のポリマーのケト基のgem-ジクロロ化及び
対応するアセチレン末端オリゴマーへの転換

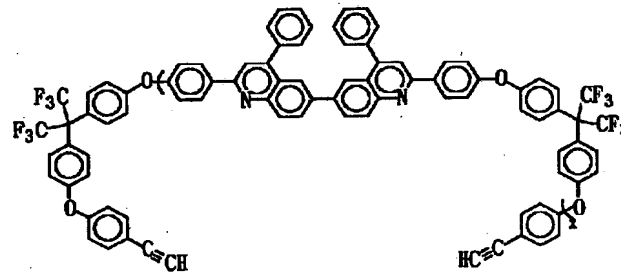
窒素導入バルブ付き冷却器を備えた500ml三口丸底
フラスコに実施例9のポリマー40g及び塩化チオニル
200mlを入れる。混合物を窒素雰囲気中で還流下に
16時間加熱する。混合物を冷却し、過剰量の塩化チオ
ニルを反応フラスコから留去する。フラスコに無水ジメ
チルスルホキシド200ml及びt-ブチル石炭酸カリ
ウム50gを添加し、混合物を還流下に一晚加熱する。
反応系を室温に冷却し、得られるポリマーを50%エタ
ノール/脱イオン水混合物中で凝固させる。ポリマー沈
殿を濾過により回収し、真空オープン中で乾燥する。こ
のポリマーの構造を以下に示す。

【0161】

【化74】

45.

46



(13)

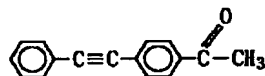
(式中、xは繰り返し単位の数である。)

実施例11

1-フェニル-2-(4-アセトフェニル)エチン(4-フェニルエチニルアセトフェノン)の製造

【0162】

【化75】



(14)

撹拌棒装置、冷却器及び窒素導入バルブを備えた500 ml三口丸底フラスコに、4'-プロモアセトフェノン 21.9 g、フェニルアセチレン11.0 g、トリフェニルホスフィン0.2 g、ヨウ化第一銅0.1 g及びトリエチルアミン450 mlを入れる。混合物を還流下に4時間加熱し、次いで室温に冷却し、更に16時間撹拌する。混合物を1%塩化水素水溶液中に注加し、沈殿を濾過により回収する。この化合物を再結晶により精製し、得られる固体を真空オーブン中で乾燥する。

【0163】実施例12

2, 2'-ビス[4-(4-アセチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン及び3, 3'-ジベンゾイル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニルからのMW=約15, 000のα-アミノケトン末端オリゴマー(オリゴマー2)の製造

窒素導入バルブ付きの500 ml三口丸底フラスコに、3, 3'-ジベンゾイル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニル21.977 g、2, 2'-ビス[4-(4-アセチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン28.738 g及びn-ブチルアシッドホスフェート204 gを入れた。混合物を窒素雰囲気下で110℃で3時間、次いで90℃で82時間加熱した。混合物を室温に冷却し、15%トリエチルアミン/エタノール溶液中で凝固させた。沈殿を濾過により回収し、10%トリエチルアミン/エタノール溶液中で煮沸した。固体を再度濾過により回収し、オーブン中で120℃で乾燥した。収量42.7 g (91%)

実施例13

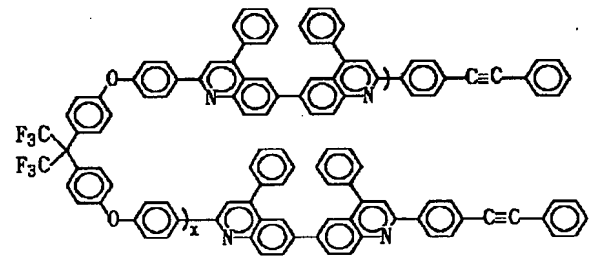
アセチレン官能性を有する末端基を有する実施例12のポリマーの誘導体の製造

窒素導入バルブ付きの500 ml三口丸底フラスコに、* 50

* 実施例12のポリマー100 g、1-フェニル-2-(4-アセトフェニル)エチン44.05 g及びn-ブチルアシッドホスフェート200 gを入れる。混合物を窒素雰囲気下で110℃で48時間加熱する。混合物を室温に冷却し、15%トリエチルアミン/エタノール溶液中で凝固させる。沈殿を濾過により回収し、トリエチルアミン/エタノール溶液中で煮沸し、真空オーブン中で120℃で乾燥する。得られるポリマーの構造を以下に示す。

【0164】

【化76】



(15)

(式中、xは繰り返し単位の数を示す。)

実施例14

2インチ×2インチ角の型に粉末状(沈殿)の実施例4のプロパルギルエーテル末端ポリマーを約0.2インチの厚みに充填する。型を加熱した水圧機中で500 psi、250℃でプレスし、2時間加圧を続ける。100℃未満に冷却した後、除圧し、型から成形された四角形のパネルを取り出す。

【0165】成形物は硬化しており、この硬化ポリマーは硬化前と比較して溶解性が低下し、耐熱性が向上したものである。

【0166】実施例15

実施例4のプロパルギルエーテル末端ポリマーをジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解し、15重量%溶液を調整する。ディップコーティングによりガラス繊維布にポリマーを含浸させ、120℃で一晩真空乾燥する。乾燥した含浸布をオス型上にドレープ成形し、その上に耐熱性ポリマーフィルム製袋材料を重ねる。型全体をオートクレーブ内に入れ、200 psi、200℃で5時間加熱する。成形品をオートクレーブから取り出し、常圧、300℃で2時間後硬化させる。次いで、成形品を

型から取り出し、手作業で仕上げ処理する。

【0167】実施例16

実施例4のポリマーの10%シクロペンタノン溶液をガラス板上に流延し、フィルムを製造する。1時間空気乾燥した後、フィルムをオープン中で100℃で2時間乾燥する。次いでフィルムに254nmの紫外線を2時間照射し、架橋する。得られる架橋フィルムは、熱安定性及び耐溶剤性に優れる。

【0168】実施例17

ポリ[4', 4''-(2, 4-ジフェニルキノリン)ジイル-オキシ-1, 4-フェニレン-イソプロピリデン-1, 4-フェニレンオキシ] (19) の製造
3-(4-フルオロフェニル)-2, 1-ベンズイソキサゾール (16)

水酸化ナトリウム150g (3.75モル) の無水メタノール750ml中の溶液を室温で激しく攪拌しながら、その中に4-フルオロフェニルアセトニトリル50.7g (0.375モル) を徐々に添加する。完全に溶液化した後、ニトロベンゼン46g (0.374モル) を徐々に添加する。得られる溶液を65~70℃に加熱し、同温度で9時間加熱を続ける。薄黒いスラリーを室温に冷却し、50%メタノール250mlで希釈し、氷浴中で冷却する。得られる薄黒い沈殿を濾過し、冷メタノールでメタノール洗浄液が透明になるまで洗浄する。生成物 (16) をトルエンから再結晶する。

【0169】2-アミノ-4'-フルオロベンゾフェノン (17)

乾燥テトラヒドロフラン (THF) 750ml及びトリエチルアミン20ml中の上記化合物 (16) (42.6g, 0.2モル) の懸濁液に、木炭担体5%パラジウム (6g) を添加する。懸濁液を激しく攪拌しながら水素ガスを吹き込み、水素が吸収されなくなるまで水素雰囲気下で室温で攪拌する (約90~90%モル量、8~10時間)。セライト床で濾過して触媒を除去し、減圧下で溶媒を除去する。生成物 (17) をトルエンから再結晶する。

【0170】2, 4-ビス (4-フルオロフェニル) キノリン (18)

フラスコに化合物 (17) (21.5g, 0.1モル)、4-フルオロアセトフェノン (13.8g, 0.1モル) 及びトルエンスルホン酸一水和物 (3.8g, 0.02モル) を入れる。フラスコを200℃に加熱 *

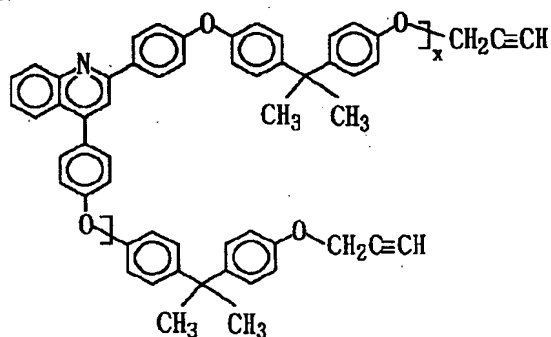
*し、縮合水を除去する。水の発生が終了した後、混合物を冷却し、固体粗製物を粉碎し、熱エタノールで洗浄する。次いで生成物をトルエンから再結晶する。

【0171】ポリマー (19)

100ml三口丸底フラスコに化合物 (18) 3.0147g (9.5モル)、ビスフェノールA 2.2829g (10ミリモル)、 K_2CO_3 2.75g、無水NMP 30ml及びトルエン6mlを入れる。メカニカルスターラー、窒素導入管、及び水を除去するための短管蒸留装置を取りつける。反応混合物を180℃で5時間加熱し (脱水)、次いで200℃で24時間加熱する。室温に冷却した後、臭化プロパルギル 0.0119g (1ミリモル) 及び K_2CO_3 0.138g (1ミリモル) を添加する。混合物を窒素雰囲気下で80℃で3日間攪拌する。室温に冷却した後、反応混合物を水200ml中に注加する。生成物を濾過により回収し、水で2回洗浄する。得られたポリマーを100℃で16時間真空乾燥する。このポリマーの繰り返し単位の構造を以下に示す。

【0172】

【化77】



(19)

このポリマーの数平均分子量は約10,000である。

【0173】実施例18

熱硬化性ポリキノリンの示差走査熱量分析
実施例5及び7で製造したポリマーの T_g (又は T_g)、発熱反応開始温度 (T_{onset}) 及び発熱反応最高温度 (T_{max}) をDSCにより測定した。結果を表1に示す。

【0174】

【表1】

ポリマー	末端基	Mn (GPC)	T_g ℃	DSC発熱	
				T_{onset} ℃	T_{max} ℃
実施例5	プロパルギル	10340	217	230	306
実施例7	プロパルギル	5017	158 (T_m)	230	312

図1に実施例7で製造したプロパルギル末端ポリマーの

DSC曲線を示す。このポリマーがベースラインからの

急激な上昇で示される約110℃の T_g 、約158℃の T_m を有し、約230℃を T_{onset} （発熱反応開始温度）とする発熱をすることがわかる。158℃（ T_m ）の正のピークから312℃の大きな負のピーク（ T_{max} 、発熱反応最高温度）の間にある平坦な領域が加工可能な範囲である。

【0175】図2に実施例5で製造したプロパルギル末端ポリマーのDSC曲線を示す。このポリマーの T_g は肩状の湾曲を示す約217℃であり、約230℃を T_{onset} （発熱反応開始温度）とし、約306℃を T_{max} （発熱反応最高温度）とする大きな負の発熱ピークが見られる。実施例5のポリマーの加工可能温度範囲は実施例7で製造したポリマーのそれよりもかなり狭い。

【0176】図1と図2の温度目盛りは同一ではないことに留意されたい。

【0177】これらのプロパルギル末端ポリマーを加熱加圧し、圧密化試験を行った。硬化サイクルは、200℃30分、350℃30分及び150℃までの弾道冷却とした。実施例5のポリマーの硬化物は粉末状であった。顕微鏡観察により、泡状構造が観察され、この樹脂は流動後にガスの発生により発泡したと思われる。次に、この発泡を防止するために、実施例5のポリマー試料を加熱温度を200℃まで下げて硬化処理を行った。*

*しかし、この試料は全く圧密化しなかったことから、実施例5のポリマーの加工条件を見出すこと自体困難であることがわかった。

【0178】実施例7で得られたポリマーの試料を用いて実施例5の試料と同様の硬化サイクル試験を行ったところ、透明で薄黒い圧密化したブランク（plaque）が得られた。また、実施例7のポリマーは硬化の起こるおそれのない温度である200℃で流動性を示した。

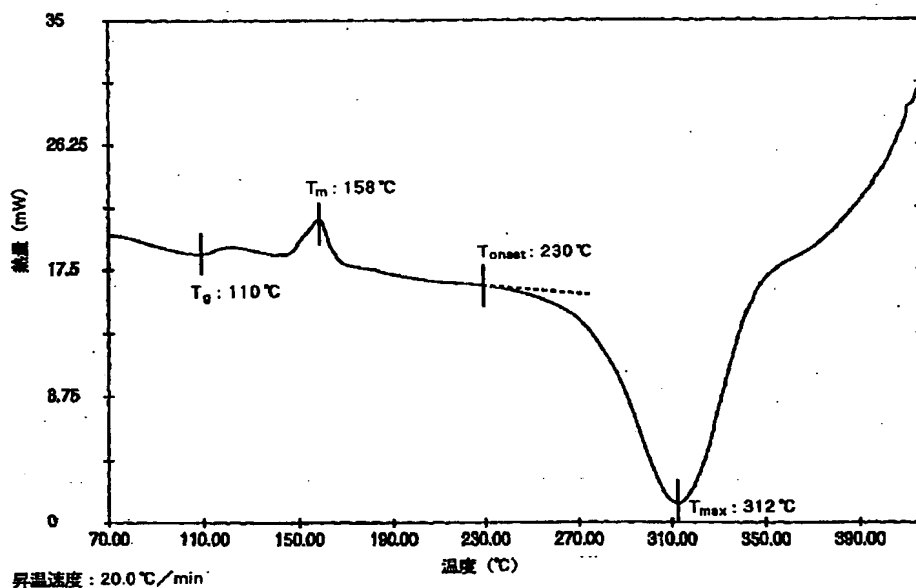
10 【0179】以上、本発明を説明するために、熱硬化性ポリキノリン及びその製造方法の好ましい態様を記載した。しかし、当業者に明らかなようにこれらの態様は変更が可能であり、本発明は上記の態様に限定されるものではない。また、本発明は、本明細書中に記載されていない材料又は組成物を必要とせず好適に実施することができる。本発明の範囲は請求の範囲に記載されたとおりである。

【図面の簡単な説明】

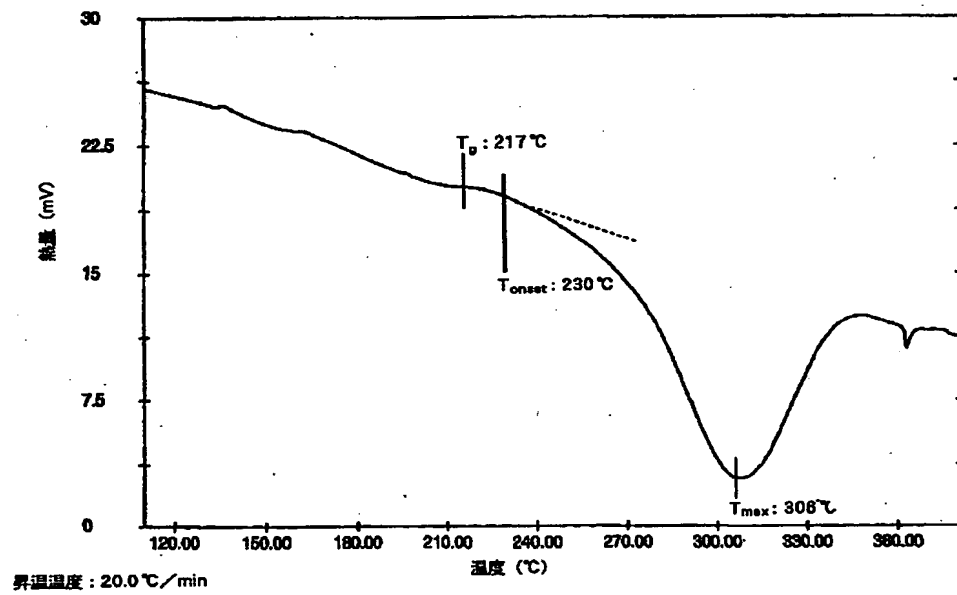
【図1】実施例7で製造したプロパルギル末端ポリキノリンのDSCによる発熱曲線を示すグラフ。

【図2】実施例5で製造したプロパルギル末端ポリキノリンのDSCによる発熱曲線を示すグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
// C 0 7 D 215/14

識別記号

F I
C 0 7 D 215/14